

SÉRIE A 307

N° D'ORDRE

963

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

R. DEMERLIAC

Professeur agrégé de Physique au Lycée Malherbe

Chargé du Cours de Physique à l'École de Médecine de Caen

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR L'INFLUENCE DE LA PRESSION SUR
LA TEMPÉRATURE DE FUSION.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 27 juin 1898 devant la Commission d'examen

MM. LIPPMANN, *President.*

BOUTY,
DUCLAUX, } *Examineurs.*

CAEN

IMPRIMERIE E. LANIER

1 ET 3, RUE GUILLAUME-LE-CONQUÉRANT

1898

SÉRIE A 307

N° D'ORDRE

963

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

R. DEMERLIAC

Professeur agrégé de Physique au Lycée Malherbe

Chargé du Cours de Physique à l'École de Médecine de Caen

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR L'INFLUENCE DE LA PRESSION SUR
LA TEMPÉRATURE DE FUSION.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le ²⁷ juin 1898 devant la Commission d'examen

MM. LIPPMANN, *Président.*

BOUTY,
DUCLAUX, } *Examineurs.*



CAEN

IMPRIMERIE E. LANIER

1 ET 3, RUE GUILLAUME-LE-CONQUÉRANT

1898

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

<i>Doyen</i>	DARBOUX, <i>professeur</i> ..	Géométrie supérieure.
<i>Professeur hon^{re}</i> .	HERMITE.....	
	DE LACAZE DUTHIERS...	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	TROOST.....	Chimie.
	FRIEDEL.....	Chimie organique.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE.....	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
	APPELL.....	Mécanique rationnelle.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique et Calcul des proba- bilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
<i>Professeurs</i>	POINCARÉ.....	Astronomie mathéma- tique et Mécanique céleste.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Phy- siologie comparée.
	GASTON BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS.....	Géologie.
	GIARD.....	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	WOLF.....	Astronomie physique.
	KÖENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie physique.
	GOÛRSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Zoologie, Anatomie, Phy- siologie comparée.
<i>Professeurs adj^{ts}</i> .	PELLAT..	Physique.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astro- nomie.
<i>Secrétaire</i>	FOUSSEREAU.	

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

PREMIÈRE THÈSE

RECHERCHES

SUR

L'INFLUENCE DE LA PRESSION

SUR LE POINT DE FUSION

INTRODUCTION

Dès 1834 Clapeyron avait donné dans son célèbre mémoire sur la puissance motrice de la chaleur, une équation applicable à tous les cas, où la transformation d'un corps dont l'état est fonction de deux variables indépendantes est réversible. Cette formule appliquée au cas de la fusion, (variables v et T) pouvait faire prévoir que toute variation de la pression supportée par le corps qui fond, devait se traduire par une variation de la température de fusion.

Mais ce n'est qu'en 1849 que James Thomson, développant la formule initiale de Clapeyron annonça (1), comme

(1) Theoretical considerations on the effect of pressure in lowering the freezing-point of water. Transactions of the R. S. of Edinburgh, XVI, 575.

conséquence des principes de la Thermodynamique que la pression devait abaisser la température de fusion de la glace ; peu de temps après (1850) lord Kelvin, son frère, démontrait expérimentalement l'exactitude de cette conclusion et du même coup l'exactitude des principes fondamentaux d'où l'on avait déduit l'équation (1). C'est à la suite de ces recherches que l'équation de Clapeyron, mise sous la forme :

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T}{J} \frac{u' - u}{L}$$

où : dT représente l'accroissement de la température de fusion correspondant à un accroissement dp de la pression supportée.

T la température absolue de fusion.

$(u' - u)$ la variation de volume qui accompagne la fusion de l'unité de masse du corps.

L la chaleur de fusion.

a pris le nom d'équation de Thomson.

Dans son mémoire, lord Kelvin montre que cette équation se vérifie d'une manière remarquable jusqu'à la pression de 17 atmosphères, bien que ses mesures, de son propre aveu, aient été faites d'une façon assez grossière et plutôt dans un but qualificatif que dans un but quantitatif. Ce fut même pour lui une surprise que ses mesures concordassent aussi bien avec les résultats théoriques. Il est en effet certain que le petit manomètre à air comprimé enfermé dans l'enveloppe du piézomètre ne permettait pas d'avoir une mesure bien exacte de la pression, que la température de la masse comprimée était mal connue et difficilement déterminée, au travers des parois et de la

(1) The effect of pressure in lowering the freezing-point of water experimentally demonstrated. Proceedings of the R. S. of Edinburgh. Vol. II, 267.

couche d'eau environnante. Quoiqu'il en soit, les écarts entre les nombres calculés et les nombres trouvés atteignent à peine 0,28 % ; il est présumable que cet accord remarquable tient en partie à des compensations mutuelles d'erreurs d'observation et surtout à l'habileté de l'opérateur. Cette vérification a eu une importance énorme, elle a montré quelle confiance on pouvait avoir dans les principes de la Thermodynamique et a certainement beaucoup contribué à son développement. Cette importance ressort également des nombreux travaux qui ont été faits depuis en vue de refaire cette vérification sur plusieurs corps et avec des appareils plus perfectionnés.

A peu près à la même époque, en Allemagne, Bunsen ignorant très probablement les travaux de Thomson, publiait un mémoire (*Ueber den Einfluss des Drucks auf die chemische natur der plutonischen Gesteine*) (1), dans lequel il décrivait ses expériences sur la paraffine et le blanc de baleine et montrait que leur température de fusion s'élève quand la pression qu'ils supportent augmente, ce qui est conforme aux prévisions de l'équation, car dans ce cas $(u' - u)$ est positif, tandis qu'il est négatif pour l'eau. L'appareil de Bunsen, remarquable par sa simplicité, se prête facilement à des mesures qualitatives, il vérifie bien le sens de la variation de T , mais sa sensibilité n'étant pas constante, les mesures de la valeur absolue de T manquent de précision et on ne peut avec lui vérifier l'équation précédente ; d'ailleurs, comme on ne connaît pas les valeurs de $(u' - u)$ et L correspondantes à la paraffine et au spermaceti employés, il serait impossible de calculer $\frac{dT}{dp}$ et de comparer la valeur calculée à la valeur trouvée.

(1) Poggendorff annalen. Band. 81, 562 (1850).

Un peu plus tard (1), Mousson, dans une expérience demeurée classique, vérifia que la température de fusion de la glace peut s'abaisser de plusieurs degrés sous une pression suffisante, mais ni la température de fusion, ni la pression ne sont évaluées avec assez d'exactitude, pour qu'on puisse déduire de cette expérience des conséquences quantitatives de l'équation qu'elle vérifie cependant au point de vue qualitatif.

Hopkins (2) avait, au moyen d'un dispositif présentant assez d'analogies avec celui de Mousson, opéré à des pressions dépassant 700 atmosphères, sur 4 corps qui augmentent de volume en fondant; le blanc de baleine, la cire, la stéarine, le soufre. Avec les 3 premiers corps, les nombres donnés montrent que la température de fusion s'élève quand la pression augmente, mais il ne paraît y avoir aucune relation entre la variation de la température et la variation de pression. Avec le soufre il paraîtrait net que l'accroissement de la température de fusion, est moins rapide que celui de la pression; mais les nombres, quoique vérifiant bien le sens prévu par l'équation, sont insuffisants pour faire une vérification complète.

Les mesures précises commencent, mais à une époque beaucoup plus récente, avec M. Dewar (3) qui a repris les expériences de Lord Kelvin sur l'eau. Il a opéré avec une pompe hydraulique de M. Cailletet pour comprimer la glace, et avec un couple thermoélectrique pour mesurer la température. L'expérience a été poussée jusqu'à 250 atmosphères, et les températures de fusion mesurées à chaque accroissement de pression de 25 atmosphères. Les

(1) Poggendorff annalen. Band. 110, 161 (1858);

(2) *Rep. of British association*, 2, 157 (1854).

(3) *Proceedings of the R-S. of London*, 30, p. 533 (1880).

abaissements de la température sont successivement et pour cette même variation de pression :

0°,150 — 0°,170 — 0°,179 — 0°,161 — 0°,179 — 0°,196
0°,188 — 0°,196 — 0°,161 — 0°,179

Supposant que la variation de la température est proportionnelle à la pression, il fait la moyenne arithmétique des nombres précédents et en conclut que la variation dT de la température correspondant à la variation dp de la pression égale à une atmosphère est 0°,0072. Valeur un peu inférieure à la valeur calculée (0°,0075) et à celle trouvée par lord Kelvin. L'écart est notable, peut-être en doit-on chercher la cause, ainsi que les grandes différences qui existent entre les nombres du précédent tableau dans le peu de sensibilité du couple thermo-électrique, et dans l'inégalité des températures dans la masse comprimée, mauvaise conductrice.

Plus récemment encore M. Battelli (1) a cherché à vérifier par l'expérience l'équation de Clapeyron, en opérant sur neuf corps, tous fondant au-dessous de 100° et augmentant de volume en fondant. Pour chacun d'eux, il a déterminé la variation de volume qui accompagne le changement d'état, la chaleur de fusion, la température de fusion, c'est-à-dire tous les éléments permettant de résoudre l'équation; il a même pris la précaution dans le calcul de $(u' - u)$ de tenir compte de la dilatation éprouvée par le corps (lorsque ce dernier subissait la fusion pâteuse) pendant toute la période de passage. Les expériences ont été faites pour tous les corps entre 1 et 8 atmosphères, puis entre 8 et 12 et enfin pour quelques uns entre 12 et

(1) Atti del R. Istituto Veneto (1886). *Journal de Physique*, 2° série, VI (1887).

15; les résultats obtenus peuvent-être résumés dans le tableau suivant :

CORPS ÉTUDIÉ	P-P Variation de la pression	t' Température de Fusion	$P-t$		DIFFÉ- RENCE
			OBSERVÉ	CALCULÉ	
Paraffine	8	52°,640	0°,240	0°,2238	+ 0°,017
	12	52°,760	0°,360	0°,3357	+ 0°,025
Blanc de Baleine	8	44°,05	0°,150	0°,1638	— 0°,014
	12	44°,12	0°,220	0°,2458	— 0°,026
Naphthaline	8	79°,48	0°,280	0°,2821	+ 0°,002
	12	79°,605	0°,405	0°,4232	+ 0°,018
Paratolnidine	8	39°	0°,1	0°,1018	— 0°,0018
	12	39°,04	0°,140	0°,1527	— 0°,0127
	15	39°,08	0°,180	0°,1908	— 0°,0108
Naphtylanime	8	43°,505	0°,105	0°,130	— 0°,025
	12	43°,580	0°,180	0°,1952	— 0°,0152
	15	43°,620	0°,220	0°,244	— 0°,024
Alliage de Lipowitz	18	71°,585	0°,085	0°,0707	+ 0°,0143

Ces résultats sont peu satisfaisants surtout le dernier, de l'avis même de l'auteur, les écarts sont trop grands et tiennent probablement en partie à l'impureté des produits, comme l'a déjà présumé M. Eykman (1), ils tiennent certainement d'autre part à l'imperfection de la méthode, les températures devaient être mal connues, car le ther-

(1) Zeitschrift für Phys. und Chemie, III, p. 208.

momètre au $\frac{1}{10}$ employé avait son réservoir seulement plongé dans du mercure placé dans un dé de fer, qui plongeait lui-même dans le corps comprimé. Un écart de 0°,02 est parfaitement possible entre la température du corps et celle du mercure du thermomètre. La pression était évaluée au moyen d'un manomètre.

M. Battelli attribue également les écarts observés aux erreurs de détermination des constantes servant à résoudre l'équation et surtout à $(u' - u)$ et à la température de fusion. Nous pouvons en outre remarquer que les opérations sont faites sur des corps qui ne sont pas des espèces chimiques bien définies, comme la cire, la paraffine, le spermaceti. Les alliages se prêtent mal à des mesures précises, le point de fusion sera toujours mal connu et le changement d'état ne sera jamais assez net pour que la variation de volume $(u' - u)$ soit bien déterminée.

Presqu'en même temps M. Goussens (1), reprenant les expériences de M. Dewar, sur la glace, fit usage comme lui du couple thermo-électrique pour mesurer la température de fusion, il trouva comme moyenne 0°,0066 pour l'abaissement de la température de fusion, correspondant à la pression croissante de une atmosphère.

Comme conséquence d'un travail sur les propriétés physiques de la benzine, M. Ferche (2) déduit de l'équation de Clapeyron :

$$dT = 0°,0365$$

pour un accroissement dp de la pression égal à 1 atmosphère. Il vérifie ensuite ce résultat et, prenant les moyennes de 4 déterminations, donne pour dT : 0°,0296. Le nombre

(1) *Archives Néerlandaises*, 20, p. 449 (1886).

(2) Sur quelques propriétés physiques du Benzol. Dissertation inaugurale. *Widem annalen*, 44-265 (1891).

des observations est trop petit pour qu'on puisse en conclure à la vérification de l'équation.

En 1891 M. Damien chercha, non plus à vérifier cette équation, mais une loi suivant laquelle varierait la température de fusion sous des pressions croissantes (1). Les corps sur lesquels ont porté ses recherches sont les mêmes que ceux déjà employés par M. Battelli, mais la pression pouvait, au moyen d'une pompe de Natterer, être portée à plus de 150 atmosphères. La température était mesurée au moyen d'un couple thermo-électrique et la pression au moyen d'un manomètre à azote. Enfin, la compression du corps était obtenue au moyen d'un gaz, le plus souvent avec l'azote.

Il résulte de l'ensemble des recherches que la température de fusion croît suivant une fonction parabolique de la pression, c'est-à-dire que si $(t-t_0)$ représente l'accroissement de la température, p la pression en atmosphères, a et b des constantes, on aura l'équation :

$$t-t_0 = a(p-1) - b(p-1)^2$$

Les valeurs de t calculées au moyen de cette équation diffèrent souvent de plus de 0°,1 des valeurs obtenues expérimentalement, cette équation ne représente donc pas d'une manière suffisante les variations de $(t-t_0)$.

D'ailleurs, cette équation permet une déduction immédiate si elle est exacte. En effet on a :

$$\frac{dt}{dp} = a - 2b(p-1)$$

donc pour $a = 2b(p-1)$ le quotient différentiel $\frac{dt}{dp} = 0$

(1) *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences*, T. CXII, p. 785 (1891).

la courbe devient tangente à une parallèle à l'axe des pressions pour la pression p_c déterminée par

$$p_c = \frac{a}{2b} + 1$$

La pression s'accroissant et devenant supérieure à p_c , $\frac{dt}{dp}$ devient négatif, c'est-à-dire que la température de fusion, après avoir passé par un maximum, décroît et peut redevenir la même qu'à la pression normale.

Or l'équation de Clapeyron nous montre, puisque $\frac{T}{J}$ est toujours différent de 0, que l'on ne peut avoir $\frac{dt}{dp} = 0$ que si $u' - u = 0$ ou bien L infiniment grand, ce qui est inadmissible, donc à la pression p_c $u' = u$, le changement d'état a lieu sans changement de volume. En outre, le signe de $\frac{dt}{dp}$ est celui de $u' - u$, il nous faut donc conclure que le corps, supportant une pression supérieure à p_c , se contracte comme la glace au moment de la fusion. On pourrait donc, en admettant les conclusions tirées de l'équation de M. Damien et de l'équation de Clapeyron, déduire qu'un corps peut, suivant la pression qu'il supporte, soit se dilater, soit se contracter, quand il passe de l'état solide à l'état liquide.

M. Damien a cherché à vérifier ces conclusions par l'expérience, il a déterminé les valeurs des constantes a et b et calculé pour la naphtylanime que $p_c = 83$ at. 5, il a vu qu'en effet, au-dessus de cette pression, la température de fusion s'abaissait et reprenait la valeur qu'elle avait à la pression normale, à la pression de 166 atmosphères. Il a de même calculé pour la paratoluidine que $p_c = 175$ atmosphères et vérifié que, à cette pression, la température de fusion passait par un maximum, mais il n'a pu observer le retour de cette température. Enfin avec

d'autres corps, comme la naphthaline, le calcul donne p_c , mais l'appareil ne permettant pas d'atteindre cette pression, la vérification était impossible.

Si nous examinons maintenant l'appareil qui a servi à cette étude, nous pourrions remarquer que l'appréciation des variations de températures était difficile, surtout au voisinage du maximum, la sensibilité du couple thermo-électrique étant insuffisante ; en outre, une cause d'erreur, dont l'importance doit croître avec la pression, vient de ce que les substances employées ont toutes, et à un haut degré, la propriété de dissoudre les gaz et la compression du corps se faisait dans un gaz. La dissolution doit forcément faire abaisser la température de fusion et cela au moment où la variation est la plus petite.

D'ailleurs, les travaux de M. Damien ne peuvent servir à la vérification de l'équation de Clapeyron, les données nécessaires faisant défaut.

Cependant, une excellente vérification de cette équation s'imposait. M. de Visser (1) l'a entreprise avec l'acide acétique. Remarquant avec raison que les températures de fusion sont fortement influencées par les moindres impuretés, il a cherché à obtenir par une série de cristallisations, se faisant à des températures de plus en plus voisines de la température normale de fusion, un produit d'une pureté absolue, absolument débarrassé d'eau et d'air dissous. Puis afin de déterminer la valeur de $\frac{dT}{dp}$ il a imaginé un appareil auquel il a donné le nom de manocryomètre, disposé de telle sorte que si sa température varie, il se mette de lui-même à une pression correspondante et mesurable; il a donc cherché comme Bunsen, non

(1) *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas*, tome XII, page 110, 1893.

plus à se donner une pression et à trouver la température de fusion correspondante, mais à se donner une température connue et à mesurer la pression supportée par le corps en fusion. De plus, il a déterminé d'une manière très élégante et d'un seul coup le quotient $\frac{u' - u}{L}$ qui entre dans l'équation par l'emploi du calorimètre de Bunsen, où l'eau était remplacée par de l'acide acétique pur et privé d'air. Du reste il vérifie le résultat obtenu par l'expérience directe, $u' - u$ est mesuré au moyen d'un dilatomètre et L par les méthodes ordinaires.

Avec le manocryomètre les mesures furent d'abord faites entre 12 et 26 atmosphères, ce qui donna comme moyenne

$$\frac{dT}{dp} = 0^{\circ},024016$$

dT étant toujours l'accroissement de T correspondant à celui dp d'une atmosphère.

Puis les mesures furent faites entre 1 et 12 atmosphères, ce qui donna

$$\frac{dT}{dp} = 0^{\circ},02425$$

Ces deux valeurs permettent de calculer les constantes a et b de l'équation, analogue à celle de M. Damien

$$t = t_0 + a(p - 1) - b(p - 1)^2$$

et de déduire

$$\frac{dT}{dp} = 0^{\circ},02435$$

pour la valeur correspondante à celle que l'on peut déduire de l'équation de Clapeyron ; or, cette valeur calculée serait :

$$0^{\circ},02421$$

La différence $+ 0^{\circ},00014$ est très petite, ce qui permet à M. de Visser de conclure à la parfaite exactitude de cette équation.

On peut remarquer que la valeur de $\frac{dT}{dp}$ entre 12 et 26 atmosphères est notablement plus petite qu'entre 1 et 12 atmosphères, il semble donc que l'accroissement de la température de fusion, qui correspond à des accroissements égaux de la pression, aille en décroissant lorsque la pression augmente.

Il m'a paru intéressant de reprendre les expériences de M. Damien et de chercher suivant quelle loi varie la température de fusion quand la pression croît, en opérant sur des corps bien définis, fondant à des températures aussi voisines que possible de la température ordinaire, enfin bien purs. Nous avons intérêt à choisir des corps fondant au-dessous de 50°, car c'est entre 0 et 50 que nous pouvons le plus facilement maintenir des températures constantes dans des conditions plus commodes et pendant le plus longtemps. La généralité de l'équation de Clapeyron nous laissait librement choisir le corps à étudier.

J'ai cherché d'abord à vérifier l'équation, afin d'acquérir par cette vérification la certitude que la méthode employée me permettait d'obtenir des résultats acceptables, et en même temps de voir quelle confiance je pouvais avoir en eux. Je diviserai donc ce travail en deux parties, dans la première je décrirai les expériences faites en vue de calculer l'accroissement dT que subit la température de fusion, quand la pression s'accroît d'une atmosphère au voisinage de la pression normale.

Dans la deuxième partie j'étudierai sur un certain nombre de corps la variation du quotient différentiel $\frac{dT}{dp}$.

Ce travail a été fait aux laboratoires de l'Université de Caen, il m'a été inspiré par un de mes anciens maîtres, auquel j'adresse ici mes plus sincères remerciements.

VÉRIFICATION DE L'ÉQUATION

DE CLAPEYRON

Comme nous l'avons vu précédemment, pour obtenir la valeur de dT , à l'aide de cette équation, il nous faut déterminer pour chaque corps en expérience :

1° La température de fusion sous la pression normale.

2° La variation de volume $u' - u$, accompagnant le changement d'état.

3° La chaleur de fusion sous la pression normale.

Or, il est impossible d'obtenir de bonnes mesures de ces constantes si les corps ne sont pas amenés au maximum de pureté et, en outre, s'ils subissent la fusion pâteuse.

J'ai donc cherché à opérer avec des corps purs, qui passent brusquement de l'état solide à l'état liquide comme l'eau, c'est-à-dire ayant une température de fusion à peine différente de la température de solidification.

Après des essais nombreux et infructueux de purification de la benzine du goudron de houille, j'ai dû employer ce corps obtenu par distillation du benzoate de calcium en présence de la chaux, mais l'acide benzoïque que l'on trouve le plus communément étant préparé au moyen du toluène, on retrouve encore dans la benzine des traces de thiophène ; il est absolument nécessaire, si l'on veut ne pas avoir ce dernier corps, capable de troubler toutes les mesures, d'avoir recours à l'acide benzoïque provenant de

l'urine des herbivores. Alors l'isatine et le sulfate mercurique ne décèlent plus trace de thiophène. Bien que la benzine soit insoluble dans l'eau, on trouve toujours des traces de ce liquide, la distillation sur le sodium permet de l'éliminer entièrement. La purification peut alors être terminée par une série de cristallisations fractionnées faites à des températures de plus en plus voisines de la température normale de fusion. A chaque cristallisation, les cristaux étaient mis à égoutter dans un entonnoir effilé placé sous une cloche dont l'air était desséché par de la potasse caustique. Le traitement long et pénible n'était arrêté qu'au moment où l'on constatait que les cristaux restant, fondus, et le liquide qui les baignait avaient la même température de solidification.

Le liquide ainsi obtenu, conservé dans un flacon bien bouché, était placé dans une armoire close, maintenue sèche par de la potasse et de la chaux vive. C'est avec ce liquide que toutes les déterminations ont été faites.

J'ai, pour le bromure d'éthylène, opéré de la même manière; le liquide était distillé d'abord, puis mis à cristalliser. On peut remarquer, en opérant ainsi, que les cristaux qui se formeront après privation de l'air dissous seront incolores et transparents comme de la glace.

La paratoluidine et la naphtylanime α , dont j'ai fait usage, ont d'abord été sublimées lentement à une température aussi basse que possible : dans de l'air sec pour la première, dans le vide pour la seconde. Les cristaux légers et blancs obtenus ont ensuite été fondus et purifiés par la cristallisation.

Température de fusion

Je l'ai déterminée, pour chacun de ces corps, en prenant toutes les précautions usitées, au moyen d'un thermomètre

étalon Baudin au $\frac{1}{5}$ et d'un thermomètre Hénot au $\frac{1}{10}$. Ces deux instruments avaient été contrôlés au moyen d'un thermomètre Tonnelot, en verre dur, n° 11134, que M. Pellat avait fait étudier au Bureau International d'une manière très complète et qu'il avait eu l'obligeance de me prêter ; je profite de cette occasion pour prier M. Pellat d'agréer mes plus sincères remerciements.

Les lectures étaient faites au moyen de la lunette du cathétomètre.

J'ai ainsi trouvé :

Corps	Température de fusion (Pression normale)
Benzine	5°,43
Bromure d'éthylène	9°,55
Paratoluidine	40°,13
Naphtylanime α	48°,19

Détermination de $(u' - u)$

En général, on cherche toujours à trouver directement la valeur de $(u' - u)$ à l'aide d'un dilatomètre ; j'ai pensé que cette méthode présentait plusieurs causes d'erreur surtout avec des corps qui possèdent des tensions de vapeur très notables à l'état solide et qui ont la propriété de dissoudre d'énormes quantités d'air. Il me paraît difficile de faire pénétrer un liquide qui ne mouille pas le corps solide, comme le mercure, dans toutes les parties de la masse qui se solidifie et d'éliminer entièrement l'air dissous.

J'ai préféré opérer indirectement en déterminant les poids spécifiques du corps à l'état solide et à l'état liquide à la température de fusion, et d'en déduire le volume occupé par l'unité de poids à cette température sous les deux états. Le procédé est plus long, mais on peut être

assuré qu'aucune perturbation ne peut être apportée par le liquide dilatométrique, seulement il n'est possible d'opérer ainsi qu'avec des corps ne subissant pas la fusion pâteuse.

Pour chaque corps, il faut déterminer les poids spécifiques à plusieurs températures, tant au dessus qu'au dessous du point de fusion, puis, par extrapolation, calculer le poids spécifique à cette température. On vérifie le résultat du calcul par une construction graphique faite à grande échelle.

Pour connaître la précision de la méthode, il faut calculer les erreurs commises dans la détermination des poids ; prenons, par exemple, le cas de la benzine liquide à la température de 5°,85. La balance employée était sensible au $\frac{1}{10}$ de milligramme, on pouvait donc commettre en faisant les pesées une erreur qui était, au maximum, de $\frac{2}{10}$ de milligramme, soit $\varepsilon = 0^{\text{gr}},0002$. Les deux pesées faites avec la même tare sont, ramenées au vide :

$$p = 11 \text{ gr.}, 5221.$$

$$p' = 12 \text{ gr.}, 8863.$$

L'erreur moyenne commise sera donnée par :

$$e_m = + \frac{1}{p'^2} \sqrt{\varepsilon^2 p^2 + \varepsilon^2 p'^2}$$

$$e_m = \pm \frac{\varepsilon}{p'^2} \sqrt{p^2 + p'^2}$$

Effectuant le calcul, on a :

$$e_m = \pm \frac{0,0002}{(12,8863)^2} \sqrt{(12,8863)^2 + (11,5221)^2}$$

$$e_m = \pm \frac{0,0002 \times 17,286}{166,0567} = \pm 0,00002$$

Alors le poids spécifique cherché pourra s'écrire :

$$0,89415 \pm 0,00002$$

La 4^e décimale est exacte et le poids spécifique cherché est compris entre les 2 limites

$$0,89417 \text{ et } 0,89413$$

Si nous déterminons le volume occupé par l'unité de poids à cette température nous trouverons qu'il sera compris entre les deux limites

$$1,11835 \text{ et } 1,1184$$

L'erreur moyenne commise sera :

$$e_m = \pm \frac{1,11840 - 1,11835}{2} = \pm 0,000025$$

Si donc nous prenons la valeur moyenne, on aura :

$$u_{5-55} = 1,118375 \pm 0,000025$$

et nous connaissons u avec une approximation de $\frac{1}{50000}$ environ ce que ne peut donner un dilatomètre quelconque. Quant aux erreurs systématiques inévitables, je les ai atténuées le plus possible par le dispositif même de l'appareil, et en prenant les moyennes de nombreuses expériences concordantes.

1^o Détermination du poids spécifique à l'état solide.

J'ai fait usage d'un appareil en verre formé d'un réservoir allongé de 20 centimètres cubes environ de capacité, surmonté d'un tube étroit de 15 centimètres de longueur, terminé par un entonnoir d'une dizaine de centimètres cubes que l'on peut soit boucher, soit adapter à un tube communiquant avec une machine pneumatique à mercure. Vers sa base le tube portait un repère tracé au diamant et vers la base de l'entonnoir un deuxième repère tracé comme le premier. Le volume du réservoir jusqu'au repère inférieur était déterminé à 0°, et le volume du tube

compris entre les deux repères déterminé de même. Le coefficient de dilatation du verre fut déterminé entre 0° et 50° au moyen du toluène.

Le tube pouvait ainsi que l'entonnoir être entièrement enveloppé par un manchon de verre que l'on pouvait faire monter ou descendre, et dans lequel j'entretenais de l'eau à température constante. Dans le cas des corps solides à la température ordinaire, le manchon pouvait non seulement envelopper le tube, mais aussi le réservoir sur une longueur plus ou moins grande, de façon à maintenir la substance à l'état liquide dans toute la région enveloppée.

Pour opérer, j'introduisais le corps fondu dans le réservoir, puis en mettant l'extrémité du réservoir dans un bain à température convenable, je laissais la cristallisation commencer sur une hauteur de quelques millimètres. Réunissant alors l'entonnoir à la machine pneumatique, je commençais à faire le vide lentement, pour extraire l'air qui se dégage pendant la solidification.

Puis j'enfonçais peu à peu le réservoir dans le bain jusqu'à solidification complète. Le vide était poussé peu à peu à mesure que le dégagement de gaz se ralentissait. Cette opération était recommencée plusieurs fois et jusqu'à ce que dans le vide presque complet, aucune bulle de vapeur ne se formât dans la masse en cristallisation, l'évaporation très rapide se produisait alors uniquement par la surface libre. Une fois que l'on peut être assuré qu'il ne reste plus d'air dissous, tout est prêt pour la détermination du poids spécifique. Je laissais la solidification se faire lentement et en commençant par le bas, faisant le vide de temps en temps pour m'assurer qu'il n'y a plus d'air entre les cristaux, puis rétablissant la pression afin que le liquide, pénétrant dans toutes les vacuoles, soude en se solidifiant à son tour les cristaux déjà formés.

Pendant toute la durée de cette solidification, la température du bain était maintenue bien constante, ainsi que celle de l'eau du manchon, on pouvait donc à la fin de l'opération (qui demandait, lorsque la température était voisine de celle de la fusion, une journée entière), être sûr que le réservoir, jusqu'au repère, était entièrement plein du corps solidifié. Le bloc obtenu, examiné par transparence, paraissait absolument homogène, sans bulle et transparent. Je recommençais alors l'opération à la même température et ne tenais compte de la mesure que si elle me donnait le même résultat que la suivante. Cette mesure, du reste, se comprend aisément; le liquide qui remplit le tube était amené à affleurer le repère supérieur, tube et entonnoir étaient séchés avec soin avec du papier de soie bien sec et le tube était abandonné dans la balance après qu'il fut essuyé et revenu à la température ordinaire. Après le temps suffisant, la pesée était faite. Le poids trouvé, ramené au vide, se composait de 2 parties : 1^o le poids du corps solide occupant le volume V à la température connue du bain où il s'est formé; 2^o le poids du corps liquide occupant le volume v à la température du manchon. Ces 2 volumes sont connus, le poids spécifique du corps liquide l'étant aussi à la température du manchon on avait, par différence, le poids du corps solide. On en déduisait immédiatement le poids spécifique cherché.

2^o Détermination du poids spécifique à l'état liquide.

J'ai opéré en même temps, avec l'appareil précédent et avec un flacon de Regnault et à la manière ordinaire, mais avec le corps privé d'air comme dans le cas précédent; j'ai en effet remarqué que, dans les mêmes conditions, le poids spécifique du corps liquide non privé d'air est un peu plus petit que celui du même corps entière-

ment purgé de cet air. Les résultats obtenus avec les deux appareils étaient absolument identiques.

RÉSULTATS OBTENUS

1° Benzine.

Température de fusion $+ 5^{\circ},43$ sous la pression normale

Températures	Poids spécifiques
— 4°	1,0194
0	1,0175
+ 2	1,0163
+ 4	1,0154
+ $5^{\circ},85$	0,89415
+ $14^{\circ},42$	0,88525
+ $23^{\circ},8$	0,8754

Par extrapolation et au moyen de la construction graphique (facile à faire, car entre ces limites peu étendues de température, les courbes sont des lignes droites) on peut calculer :

Poids spécifique à $5^{\circ},43$: (Etat solide) 1,01475
 » » $5^{\circ},43$: (Etat liquide) 0,8946

d'où l'on déduit :

Volume de l'unité de poids : (Etat liquide) 1,1178
 » » (Etat solide) 0,9854

d'où enfin : Variation de volume $(u' - u) = 0,1324$

J'avais déjà déterminé ces nombres, quand j'ai eu connaissance d'un récent travail de M. Heydweiler (1), qui a cherché à déterminer $(u' - u)$ pour différents corps et

(1) Wiedemann's Annalen, Band 61, 1897.

notamment pour la benzine par la méthode dilatométrique, comme moi il a reconnu l'influence considérable de l'air dissous, la difficulté qu'on éprouve à l'éliminer, enfin sans dire exactement comment il s'est débarrassé de cette cause d'erreur, il donne comme résultat d'une opération, faite dit-il sur de la benzine privée d'air :

$$\begin{array}{lll} \text{Volume de l'unité de poids : (Etat liquide)} & 1,1181 \\ \text{»} & \text{»} & \text{(Etat solide)} \quad 0,9877 \\ & & \text{d'où } (u'-u) = 0,1304 \end{array}$$

Il fait remarquer qu'avec tous les corps qu'il a étudiés il y a au voisinage du point de fusion une augmentation brusque du volume du solide, mais que pour la benzine ce phénomène est peu visible. Le nombre qu'il a trouvé est, comme on le voit, bien voisin du mien et cependant par une méthode totalement différente. J'ajouterai que Ferche, dans un article précédemment cité, donnait pour $(u'-u)$ la valeur 0,1368, nombre trop élevé comme le remarque M. Heydweiler.

J'ai déduit des mesures précédentes

Coefficient de dilatation de la benzine liquide :

$$0,0011997 + 0,000000728 \times 2 t$$

formule applicable entre 0° et 30°.

D'où je tire : poids spécifique de la benzine liquide
à 0° 0,9002

Coefficient de dilatation moyen entre 0° et 30° 0,001213

Je déduis également :

Coefficient de dilatation moyen de la benzine
solide entre — 4 et + 5 0,000487

2° *Paratoluidine*.

Température de fusion 40°,13 sous la pression normale

Températures	Poids spécifiques
34°,3	1,0804
38°,2	1,078
39°,8	1,077
42°,1	0,9683
50°,2	0,9606
55°,1	0,9559

D'où par extrapolation je déduis :

Poids spécifique à 40°,13 (état solide)	1,0761
» » 40°,13 (état liquide)	0,9702

d'où immédiatement :

Volumede l'unité de poids (état liquide)	1,0307
» » » (état solide)	0,9294

d'où enfin. $(u' - u) = 0,1013$

M. Battelli avait avant moi fait cette détermination, mais les poids spécifiques déterminés par la méthode hydros-tatique sont mal connus, l'eau dissolvant la paratoluidine, cette influence n'a pas passé inaperçue, mais elle n'a pas été déterminée, aussi le nombre donné par M. Battelli $(u' - u) = 0,066$ est-il beaucoup trop petit.

3° *Naphtylanime α* .

Température de fusion 48°,19 sous la pression normale

Températures	Poids spécifiques
38°,1	1,1692
42°,3	1,1665
47°,1	1,1633
48°,5	1,10098

Températures	Poids spécifiques
56°,2	1,0947
61°,4	1,0906

d'où par extrapolation je tire :

Poids spécifique à 48°,19 (Etat solide) 1,1626
 48°,19 (Etat liquide) 1,1011

d'où immédiatement :

Volume de l'unité de poids : (Etat liquide) 0,9082
 » » (Etat solide) 0,8601

d'où enfin. $u'-u =$ 0,0481

M. Battelli avait trouvé de son côté pour $u'-u$ la valeur 0,041 encore trop petite et pour la même raison que précédemment.

4° Bromure d'éthylène.

Température de fusion 9°,55 sous la pression normale

Températures	Poids spécifiques
+ 1°	2,4696
+ 6°,1	2,463
+ 7°,0	2,4618
+ 8°,3	2,4601
+ 9°,8	2,493
+ 11°,2	2,1901
+ 17°,2	2,1776
+ 20°,6	2,1706
+ 26°,1	2,1585

L'extrapolation permet de calculer :

Poids spécifique à + 9°,55 (état solide) 2,4532
 » » + 9°,55 (état liquide) 2,1933

et par conséquent :

Vol. de l'unité de poids : (état liquide) 0,4559
 » » (état solide) 0,4068
 et enfin. $(u' - u) = 0,0491$

Des poids spécifiques précédents, je peux tirer comme pour la benzine :

Coefficient de dilatation moyen entre 10° et 30°. 0,000968

Chaleurs spécifiques — Chaleur de fusion

Ces déterminations ont été faites avec le calorimètre de M. Berthelot, en appliquant la méthode générale. Toutes les précautions ont été prises pour éviter les causes d'erreur, les corrections de refroidissement se faisaient suivant la méthode indiquée par M. Berthelot. L'opération se faisait dans une salle basse où, pendant toute une journée, la température restait sensiblement constante. Le thermomètre employé était un Baudin, n° 6872, que j'avais étudié, comparé au thermomètre étalon n° 11134, et dont je connaissais exactement le déplacement du zéro. Ce thermomètre dont la construction remontait à plusieurs années était au $\frac{1}{50^{\circ}}$; j'en faisais la lecture à l'aide de la lunette du cathéthomètre.

Le calorimètre renfermait de 700 à 800 grammes d'eau continuellement et régulièrement agitée par un agitateur mécanique, et j'opérais toujours sur une quarantaine de centimètres cubes de substance.

RÉSULTATS

1° Benzine.

Chaleur spécifique à l'état liquide, moyenne entre + 7 et + 18° 0,4128
 » » » + 13° et + 50° 0,4288

d'où l'on peut déduire $\frac{dQ}{dt} = 0,40788 + 0,0004156 \times 2 t$.

relativement à l'unité de poids, dans cette formule t est égal à la température centigrade — 6°, et on peut l'appliquer entre 6° et 50°.

Chaleur spécifique à l'état solide, moyenne entre	— 10° et + 5°	0,3243
Chaleur de fusion sous la pression normale		30°,3783

2° *Paratoluidine*.

Chaleur spécifique à l'état liquide, moyenne entre	+ 40° et + 60°	0,6428
» » solide, » »	+ 12 et + 38	0,3989
Chaleur de fusion sous la pression normale . .		40°,469

3° *Naphtylaniline* α .

Chaleur spécifique à l'état liquide, moyenne entre	+ 49 et + 65°	0,5797
» » solide, » »	+ 12° et + 43°	0,3504
Chaleur de fusion sous la pression normale . .		21°,995

4° *Bromure d'éthylène*.

Chaleur spécifique à l'état liquide entre .	+ 12 et + 25	0,1781
» » » »	+ 11 et + 16	0,1762

d'où je déduis . . . $\frac{dQ}{dt} = 0,1753 + 0,000174 \times 2 t$.

relativement à l'unité de poids. Applicable entre 10 et 30° et dans laquelle t = température centigrade — 10°.

Chaleur spécifique à l'état solide, moyenne entre	0 et + 9	0,1081
Chaleur de fusion sous la pression normale		13°,527

Les données correspondantes trouvées par d'autres seraient :

1° Pour la benzine, par M. Ferche (1).

Chaleur spécifique à l'état liquide

$$C_b = 0,31705 + 0,002989 t$$

(1) Wied. Ann., 44-265 (1891).

Chaleur spécifique à l'état solide, moyenne

$$c_B = 0,2032$$

Chaleur de fusion. $L = 30^{\circ},182$.

La différence porte surtout sur les chaleurs spécifiques.

2° Pour la benzine, par Fischer.

Chaleur spécifique à l'état solide moyenne $0,3102$

Chaleur de fusion $L = 30^{\circ},085$

3° Pour la paratoluidine, par M. Battelli.

Chaleur de fusion $L = 39^{\circ},34$

4° Pour la naphtylamine α , M. Battelli.

Chaleur de fusion. $L = 19,39$

5° Pour le bromure d'éthylène, on peut calculer L par la formule de Van't-Hoff en utilisant la valeur de K trouvée par M. Raoult. On a

$$L = \frac{1,98 T^2}{41800} = 13,5$$

Nombre très voisin de celui que j'ai trouvé.

6° Si réciproquement on calcule K pour la benzine au moyen des nombres que j'ai obtenus, on trouve

$$K = \frac{1,98 T^2}{30,3783} = 5052$$

M. Raoult a trouvé directement

$$K = 5000$$

L'accord est très satisfaisant.

Appliquons maintenant ces données expérimentales au calcul de dT dans l'équation de Clapeyron. Nous aurons :

1° Benzine.

$$T = 278,43$$

$$u' - u = 0,0001324$$

exprimé en mètres cubes par kilogramme.

$$L = 30,3783$$

$$dp = 10333 \text{ kilogrammes par mètre}$$

carré, on aura pour l'accroissement dT de la température de fusion correspondant à l'accroissement de pression de une atmosphère :

$$dT = \frac{278,43 \times 0,0001324 \times 10333}{426,6 \times 30,3783} = 0^{\circ},02939$$

2° Paratoluidine.

$$T = 313,13$$

$$u' - u = 0,000101$$

$$L = 40,469$$

$$dp = 10333$$

on aura

$$dT = \frac{313,13 \times 0,000101 \times 10333}{426,6 \times 40,469} = 0^{\circ},01898$$

3° Naphtylamine α

$$T = 321,19$$

$$u' - u = 0,0000482$$

$$L = 21,995$$

$$dp = 10333$$

on aura

$$dT = \frac{321,19 \times 0,0000482 \times 10333}{426,6 \times 21,995} = 0^{\circ},01705$$

4° Bromure d'éthylène.

$$T = 282,55$$

$$u' - u = 0,0000491$$

$$L = 13,527$$

$$dp = 10333$$

on aura

$$dT = \frac{282,55 \times 0,0000491 \times 10333}{426,6 \times 13,527} = 0,02481$$

Dans tous les cas, si l'on veut vérifier ces déductions, ce sont des centièmes de degré qu'il faudra mesurer. L'appareil thermométrique à employer ne devra en outre subir que de faibles influences de la part de la pression, et encore faudra-t-il pouvoir les mesurer. Cet appareil devra donc être sensible, robuste, de masse très petite afin de se mettre immédiatement en équilibre de température avec le corps environnant, et devra pouvoir se placer tout entier dans le corps en fusion ou en voie de solidification.

Le thermomètre ordinaire ne peut évidemment servir ; quant au couple thermoélectrique, ses inconvénients sont nombreux, il manque de sensibilité, ne donne la température qu'en un point, et cette température peut être assez différente de celle cherchée, vu la mauvaise conductibilité des corps employés, enfin sa masse est assez grande.

J'ai donc songé à employer le procédé du bolomètre ; nous avons dans ce cas une grande sensibilité, que l'on peut considérer comme constante, vu la faiblesse des écarts de température à observer, sensibilité en outre variable au gré de l'observateur, sa masse est petite et il peut se noyer tout entier dans la masse et prendre presque instantanément sa température. La pression aura peu d'influence vu la faible compressibilité des corps solides et, en tout cas, cette influence est mesurable dans les conditions mêmes de l'expérience.

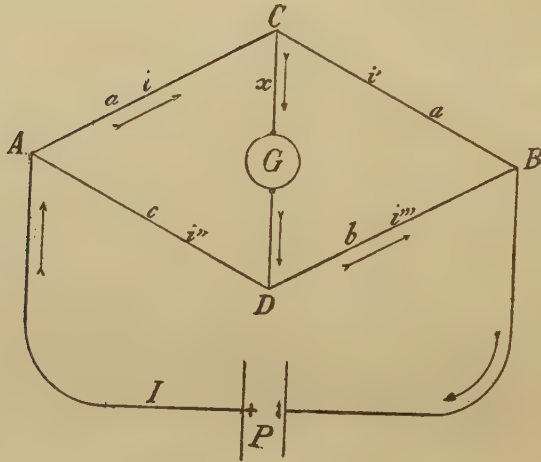
C'est donc par la variation de la résistance électrique d'un fil métallique, que j'ai fait les mesures de la variation de la température de fusion. J'ai employé le fer doux parce que ce métal est inattaquable par le mercure aux températures où j'opérais, et parce qu'il a un coefficient de variation de résistance très élevé. Le fil avait un diamètre de 0^{mm},2, une résistance de 3 ohms environ par mètre courant, il était isolé électriquement par une mince couche de coton blanc, qui apportait, par sa présence, un obstacle insignifiant à la mise en équilibre de température avec le corps qui le baigne, il était enroulé en une seule couche non serrée sur un support en buis très léger et évidé. La spirale ainsi formée avait environ 7 centimètres de longueur, elle renfermait environ 2^m50 de fil, sa résistance à la température ordinaire était de 8 ohms environ.

Calculons le degré de sensibilité de cette spirale, c'est-à-dire l'approximation atteinte dans la température mesurée. Pour cela, formons avec elle l'une des branches d'un pont de Wheatstone, dont les autres auront respectivement 10 — 10 — et 8 ohms de résistance.

$$\begin{aligned} \text{C'est-à-dire faisons} \quad A C &= 10 = a \\ B C &= 10 = a \\ A D &= 8 = c \\ B D &= 8 = b \end{aligned}$$

Soit, en outre, r la résistance du galvanomètre G. Quand la résistance c de la spirale est égale à celle (variable à volonté) b , aucun courant ne circule dans le galvanomètre, mais si nous élevons la température de la spirale c devient différent de b , l'équilibre n'existe plus et un courant d'intensité x traverse le galvanomètre. Pour trouver x , appliquons les lois de Kirchoff aux circuits $A D C$ et $C D B$, nous avons :

$$\begin{aligned} (1) \quad & ai + rx = i''c \\ (2) \quad & ai' = rx + bi' \\ (3) \quad & i = x + i' \\ (4) \quad & i''' = x + i'' \end{aligned}$$



L'équation (1) devient en remplaçant x par sa valeur

$$ax + ai' + rx = i''c$$

et avec l'équation (2)

$$ax + bi''' + 2rx = i''c$$

$$\text{ou } ax + bi''' + 2rx = c(i''' - x)$$

$$\text{d'où nous tirons (5) } x = \frac{(c-b)i'''}{a+c+2r}$$

Calculons i''' . Pour cela prenons le circuit fermé $PADBP$, si nous remarquons que la résistance de l'accumu-

lateur employé en P et des conducteurs gros et courts y aboutissant est négligeable devant celle des conducteurs AD et DB , on a l'équation réduite

$$(6) \quad ci'' + bi''' = E$$

$$\text{c'est-à-dire} \quad c(i'' - x) + bi''' = E$$

$$\text{et} \quad i''' = \frac{E + cx}{c + b}$$

Remplaçons dans (5) nous avons pour x :

$$x = \frac{E(c - b)}{(a + c + 2r)(b + c) - c(c - b)}$$

Or c qui était tout à l'heure 8 ohms est devenu, si la température s'est élevée de 1 degré centigrade :

$$8(1 + 0,005) = 8^{\text{ohms}},04$$

Faisons dans l'équation $E = 2$ volts on tire

$$x = 0 \text{ milliampère},23$$

Or, j'ai fait usage d'un galvanomètre à réflexion Deprez-d'Arsonval, ayant une résistance totale de 3 ohms,5, j'observais la déviation du miroir avec une lunette à réticule placée à 2 mètres, dans ces conditions on obtenait une déviation appréciable du bord de l'image lumineuse, pour une intensité de 0^{mill},001. On peut donc, si l'on admet que la variation de résistance est proportionnelle à la variation de température, dans les limites de 1 degré, observer une variation de température de $\frac{1}{230}$ de degré centigrade, c'est-à-dire 0°,004 environ. J'ai aussi employé un galvanomètre Wiedemann d'Arsonval, plus sensible que le précédent, j'avais la même déviation du bord de l'image pour un courant d'une intensité de 0^{mill},00015, il

en ressort que je pouvais observer une variation de température de $\frac{1}{1530}$ de degré, c'est-à-dire environ 0,0006, moins du millième de degré. J'aurais pu, en augmentant la force électromotrice E, augmenter proportionnellement la sensibilité, j'ai fait quelquefois usage de 4 et même de 6 volts, mais pour contrôler des résultats seulement, cela afin d'éviter un trop grand échauffement de la spirale

Il résulte donc, qu'en opérant par une méthode de réduction à 0 et en multipliant les observations, on peut être assuré de l'exactitude du 3^e chiffre décimal au moins, dans l'évaluation de la température.

Appareil de Compression

J'ai cherché à combiner un appareil aussi simple que possible, de dimensions réduites, où les joints soient en nombre minimum afin d'éviter les fuites, et me permettant non seulement d'atteindre de hautes pressions, mais de les obtenir aussi lentement qu'il est nécessaire et de les conserver tout le temps qu'exigent les mesures à faire. Je voulais également obtenir ces hautes pressions d'une façon très facile, sans effort ni dérangement, étant forcé d'opérer seul.

L'appareil qui m'a servi (1) est représenté schématiquement par la figure 1, faite environ aux $\frac{2}{3}$ de grandeur naturelle, il se compose de 3 parties :

- 1^o Le corps du compresseur A.
- 2^o Le plongeur a vis B.
- 3^o Le tube contenant le corps en expérience C.

(1) Construit dans les ateliers de M. L. Demerliac.

1° *Compresseur*. — C'est un bloc prismatique en acier forgé portant à son extrémité *D* une tubulure verticale venue de forge, alésée sur le tour, dressée sur sa face supérieure et filetée sur le tour, à l'autre extrémité *E* une autre tubulure alésée également. Les deux tubes verticaux ainsi formés sont en communication par leur fond au moyen d'un canal *YY'* qui peut être bouché à son extrémité au moyen d'un bouchon fileté *N* écrasant un cuir contre le corps de presse. La communication avec la tubulure *E* se fait par une petite ouverture qui se prolonge sous forme d'un tube de 5 millimètres de hauteur environ à l'intérieur de cette tubulure, sur laquelle on peut en outre fixer une rondelle de cuivre *I* portant un rebord garni d'un anneau de caoutchouc.

Sur le bloc d'acier et dans sa partie médiane se trouve vissée la colonne verticale *K*.

2° *Piston plongeur*. — Sur la tubulure *D* on peut visser un gros écrou *F* qui écrase le cuir embouti du plongeur. Ce dernier est un cylindre d'acier tourné avec soin, pointu à une extrémité et fileté sur la moitié de sa longueur. Il traverse l'écrou de part en part et son axe coïncide avec celui de la tubulure. Pour le mettre en place, on commence par préparer un cuir de bonne qualité bien suiffé, en forme de rondelle percée en son centre d'une ouverture plus petite que la section du plongeur qui est de 1 centimètre carré, on place cette rondelle sur la tubulure, on visse l'écrou *F* à bloc et on engage le piston dans le trou de cet écrou pointe en bas. En exerçant une forte pression, très lentement au moyen d'une vis, on force la pointe, puis le piston lui-même, à traverser le cuir, mais ce dernier entraîné par le passage forme lèvre entourant le piston et s'appliquant sur une longueur de plusieurs millimètres, sur la surface externe. On conçoit que la pression qu'exer-

cera le liquide comprimé sur ce cuir fasse si bien adhérer les surfaces en contact qu'on puisse ainsi obtenir un joint étanche. D'ailleurs le liquide employé était, sauf dans un cas, de la glycérine à 30° qui, très visqueuse, conserve en outre au cuir sa souplesse.

La compression du liquide s'obtient par la descente du piston ; pour l'obtenir, on emploie l'écrou volant *V*, en bronze dur, dont la partie inférieure dressée peut tourner sur la partie supérieure également dressée de l'écrou d'acier *F*. La hauteur de cet écrou est telle que toute la partie filetée du piston peut se loger dans son intérieur, à la partie supérieure se trouve un grain d'acier formant crapaudine, sur lequel vient s'appuyer l'extrémité du boulon *L* formant pivot. Si donc on fait tourner le volant *V* le piston doit monter ou descendre suivant le sens de la rotation, et cela toujours dans l'axe de la tubulure ; afin en outre d'éviter la rotation du plongeur, la pointe d'une vis fixée dans l'écrou *L* pénètre dans une rainure faite suivant une génératrice. De cette manière on peut obtenir un mouvement régulier, aussi lent qu'on le veut, du plongeur et sans effort, la rotation se faisant sur pivot, j'évite ainsi les variations brusques de pression et la détérioration trop rapide de l'embouti.

Le boulon-pivot *L* se visse dans la traverse *PQ* supportée par la colonne centrale *K*, et maintenue par l'écrou *K'* ; un contre-écrou maintient après réglage ce boulon dans une position invariable.

La traverse *PQ* est en outre retenue par la bielle *X* qui se fixe d'une part à son extrémité *Q*, d'autre part au bouchon *N* vissé sur le corps de presse.

La rotation du volant peut s'obtenir aisément à la main quand la pression ne dépasse pas 250 atmosphères, pour faciliter son mouvement sous des pressions plus élevées,

j'engageais dans les chevilles qu'il porte une tringle de fer pour faire levier.

3° *Tube à expérience.* — Lorsque la pression ne doit pas dépasser une vingtaine d'atmosphères, on peut employer un tube de cristal, j'avais fait usage de tubes de 20 millimètres de diamètre extérieur et de 8 à 10 millimètres de diamètre intérieur, ayant environ 160 millimètres de longueur. Les deux bouts ouverts étaient parfaitement dressés à la meule et perpendiculairement à l'axe. Le tube se place verticalement dans la tubulure *E* et son extrémité inférieure vient s'appuyer sur un cuir ou un caoutchouc dur placé dans le fond.

Le bout de tube qui se trouve là a pour but d'éviter l'écrasement du joint et la fermeture de l'orifice.

L'extrémité supérieure du tube se fermait au moyen d'un chapeau de bronze, qui coiffait le tube en appuyant sur sa section dressée une rondelle de plomb. Pour obtenir une fermeture complète du tube, il suffit d'exercer suivant l'axe une forte pression qui applique sur les ouvertures, soit le cuir, soit le plomb. C'est le rôle de la vis *Z*. Elle traverse un écrou *oo'* en bronze qui est enveloppé par une pièce en ébonite *RR'* collée dans une ouverture de la traverse *PQ* (destinée à isoler électriquement la vis et son écrou de cette traverse). En faisant tourner la vis, sa pointe vient pénétrer dans une petite cavité ménagée suivant l'axe du chapeau, et par suite le presser fortement sur le tube. Le plomb s'écrasant sur le bord rodé du tube forme un joint étanche, de même le cuir pressé sur l'autre bord du tube le ferme hermétiquement à sa base.

Ce tube pouvait être maintenu à température constante, dans toute sa partie utile, au moyen d'eau contenue dans un manchon de laiton mobile qui s'adapte sur le rebord de la collerette *MM'*. L'anneau de caoutchouc qu'il porte

assure le joint. Un petit agitateur, mû par un moteur hydraulique, agitait constamment cette eau ; une enveloppe ouatée entourait le manchon.

Spirale thermométrique. — Le support était en buis (ce bois étant solide, élastique et facile à travailler), il avait environ 9 cent. de longueur ; aux deux bouts on laisse deux parties tronc-coniques : l'une est creusée en forme de godet, l'autre est destinée à recevoir un gros fil de laiton servant à la fois de support et de conducteur électrique, monté suivant l'axe de la baguette. Entre les deux extrémités et sur une longueur de 8 cent., la baguette était évidée et prenait la forme d'une lame de $\frac{1}{4}$ millimètre environ d'épaisseur.

Cette lame, une fois finie, polie, est mise à bouillir avec de l'eau, puis de l'alcool, de l'éther et, enfin, avec le corps qui doit servir aux expériences. Ce dernier liquide, souvent renouvelé, dissout peu à peu et entièrement tout ce qu'il peut enlever au bois, et le traitement est fini quand la baguette, séchée dans le vide sec, ne perd plus de poids.

Pour enrouler le fil, je le dénudais sur un centimètre environ à son extrémité et je le soudais sur le gros fil de laiton au voisinage du support afin d'avoir un contact de résistance invariable et négligeable ; puis je formais, sans serrer les spires, un enroulement en spirale sur la baguette jusqu'à l'autre extrémité ; le bout de fil restant était dénudé, bien nettoyé et plongé dans le petit godet. Cette spirale était lavée plusieurs fois avec le liquide à employer, puis mise en place ; le fil de laiton passant par l'ouverture du fond de la tubulure *E* et s'appuyant sur la paroi du canal *YY'*. Ce canal et le fond du tube contenant du mercure, le contact électrique se fait aussi bien que possible avec le fil de laiton.

La prise de courant se fait à la partie supérieure en faisant plonger dans le godet du support contenant du mercure, le bec *I* que porte le chapeau *H*. Tous les contacts se faisant au moyen du mercure sont donc aussi parfaits que possible et leur résistance ne pourra troubler aucunement les mesures. Naturellement, la spirale ne touchait en aucun point la paroi du tube, elle était baignée dans son entier par le corps en expérience.

Enfin, une fois tout en place, pour éviter que l'eau contenue dans le manchon ne fit des dérivations entre le chapeau *H* et le corps de presse, tout était verni, soit à la paraffine, soit à la gomme-laque. Les bornes à vis, placées sur la vis *Z* et le bouchon *N*, servent à attacher les conducteurs souples reliant l'appareil aux autres. Ces conducteurs, aussi courts que possibles et de forte section, avaient des résistances négligeables.

Ce dispositif m'a servi pour mes recherches aux basses pressions; mais quand il m'a fallu dépasser 100 atmosphères, tous mes tubes éclataient ou se fendaient nettement suivant une génératrice. Ne pouvant augmenter leur épaisseur, après beaucoup d'essais et n'ayant pu atteindre 150 atmosphères qu'avec un seul (et encore a-t-il cassé pendant la décompression au voisinage de 80 atm.) j'ai demandé au constructeur, des tubes en verre vert, il n'a pu réussir à les tailler, le recuit étant probablement insuffisant. Il m'a donc fallu employer un tube d'acier.

Mais une difficulté se présente, le chapeau de bronze n'étant plus isolé de la presse, le courant passera directement par le tube. Or, la rondelle de plomb est absolument nécessaire pour assurer la fermeture, il faut donc isoler cette rondelle du chapeau. (On ne peut, d'autre part, mettre cuir ou caoutchouc à la place du plomb, les corps employés pouvant agir sur ces corps.) Je me suis arrêté au système

suivant qui m'a donné toute satisfaction. Sur le fond du chapeau, j'ai mis une rondelle de papier collée au collodion sur ce fond, le pourtour et le bec *I* ne laissant libre que la partie effilée, puis, afin de protéger ce papier et de l'empêcher de se déchirer, j'ai placé dessus une peau de gant bien souple, bien lavée avec le corps à étudier et enfin la rondelle de plomb. En pressant fortement, le plomb se moule sur le fond du chapeau mais la peau et le papier empêchent tout contact avec le bronze. Je me suis assuré que la résistance d'isolement de ce système pouvait atteindre 100.000 ohms, et même après un long service dépasser encore 80.000 ohms. On peut donc négliger la dérivation que donnera cet isolement imparfait, d'ailleurs comme j'opère par la méthode de réduction à 0, elle ne peut avoir aucune influence sur les mesures.

Quant à l'effet de la peau il est nul, étant donné que je prenais de la peau non teinte, et que j'avais fait macérer longtemps dans le liquide à étudier, fréquemment renouvelé. Les mesures effectuées avec ce dispositif m'ont donné absolument les mêmes résultats qu'avec l'autre, et dans tous les cas. Ainsi monté, l'appareil permet d'obtenir des pressions de 500 atmosphères et de les garder aussi longtemps qu'on le désire.

Mesure de la pression. — J'ai employé des manomètres métalliques ; ces appareils ont en effet de nombreux avantages, leur sensibilité est à peu près constante, très grande, et ils sont très robustes. Ceux que j'ai utilisés étaient du système Schaeffer et Budenberg à tube d'acier plein de glycérine. Sur ma demande ils avaient été étalonnés comparativement avec des manomètres à mercure, l'un était gradué de 0 à 20, l'autre de 0 à 500. Ces deux appareils se visaient directement sur le corps de presse afin de dimi-

nuer le nombre des joints et la masse du fluide contenu dans le compresseur tout entier ; il en résultait que le moindre mouvement du plongeur fait varier la pression d'une façon appréciable, ainsi que tout changement de volume de la masse enfermée dans le tube à expérience.

Montage de l'Appareil

Le corps de presse bien nettoyé et desséché par le passage d'un courant d'air sec et chaud, recevait la quantité de mercure pur et sec convenable pour remplir le canal $Y Y'$ et une partie de la tubulure D , le fond de la tubulure E étant hermétiquement bouché. L'écrou F étant mis en place et serré à bloc, je renverse l'appareil sur le côté en maintenant toujours le côté D le plus élevé et par la tubulure du manomètre (non figurée), je fais le vide, afin que la glycérine chassée par la pression atmosphérique remplisse entièrement l'espace libre. Puis le manomètre rempli également de glycérine est vissé en place en évitant de comprimer. Redressant alors je débouche le tube Y' , ajoute dans le tube C la quantité voulue de mercure pour que le niveau soit un peu inférieur à celui de la surface de la collerette MM' et mets en place la spirale thermométrique. Pour terminer le montage il n'y a plus qu'à verser jusqu'au bord dans le tube C le liquide à étudier, mettre le chapeau, et visser à bloc. Cette dernière manœuvre ne demande pas une demi-minute et l'appareil se trouve entièrement plein sans air. Quand le corps était solide à la température ordinaire le tube C mis en place était chauffé par de l'eau mise dans le manchon qui l'entoure.

Une fois tout en place je vernissais le tube et son chapeau et avant de commencer une expérience je m'assurais que tout était bien isolé.

Mesure de la température

La spirale formait avec un rhéostat l'une des branches du pont de Wheatstone ; les déviations du galvanomètre étaient observées au moyen d'une lunette à réticule, mais voulant opérer par une méthode de 0, j'éclairais le miroir avec une lampe à gaz dont la cheminée métallique portait un petit trou à bords nets et rectangulaire. J'avais donc dans la lunette une image rectangulaire très nette, et on pouvait amener, quand le galvanomètre était au zéro, l'un des bords de l'image à coïncider avec le fil vertical du réticule. Le galvanomètre et la lunette une fois réglés sur leurs supports fixes respectifs étaient fixés dans leur position. La salle basse où j'ai fait toutes ces mesures était pavée et ne subissait aucune influence des mouvements de la rue dont elle était très-éloignée. Sa température se maintenait facilement constante pendant toute une journée.

Le rhéostat qui me servait à compenser la variation de résistance de la spirale avait été construit sur mes indications, de la manière suivante. Sur un cylindre de noyer bien sec et imbibé de pétrole, était tracée en creux une hélice dont le pas était de 1 centimètre, la longueur du cylindre était de 24 centimètres et son diamètre de 10, je pouvais enrouler en suivant l'hélice un gros fil de laiton nu qui a eu suivant les cas, un diamètre de 1^{mm},3 ou de 1^{mm},5, ce fil faisait légèrement saillie sur le cylindre et l'hélice creuse le maintenait absolument en place.

Un axe de 10 millimètres de diamètre traversait le cylindre de part en part et suivant son axe, il était en bronze très conducteur, et pouvait tourner dans deux colliers de bronze soigneusement ajustés et montés de telle sorte que sans lubrifiant, la rotation fût facile. Les colliers étaient massifs et assez longs pour que la surface de contact fût de plusieurs centimètres carrés, ils étaient réunis l'un à l'autre par une lame épaisse de cuivre rouge. L'un des bouts du fil de cuivre enroulé sur le cylindre venait se souder à l'étain à une lame de cuivre rouge fixée contre l'une des bases et soudée elle-même au moyeu central, l'autre bout du fil était maintenu par une vis de pression, et ne communiquait pas avec l'axe.

Parallèlement à l'axe du cylindre se trouvait une tige cylindrique de bronze poli de 10 millimètres de diamètre fixée dans 2 supports en bronze qui pouvaient tourner, en s'appuyant par leurs faces très larges contre celles de deux supports fixes en bronze également. Les axes de rotation étaient portés par ces deux supports, qui communiquaient électriquement entre eux. Il en résultait que le système tournait assez librement autour des axes fixes horizontaux et que vu les larges surfaces de contact, les communications électriques se faisaient aussi bien que possible.

Sur la tige horizontale de bronze pouvait tourner en glissant une molette de cuivre dont le moyeu était très allongé et bien ajusté sur la tige, toujours afin d'avoir de très larges surfaces de contact. Cette molette tournée avait sur sa jante une gorge où pouvait se loger la moitié du fil de laiton de l'hélice ; deux forts bracelets de caoutchouc, tirant sur le système mobile, appliquaient fortement la molette sur le fil et donnaient ainsi un bon contact électrique dont la résistance était constante, si elle n'était pas absolument négligeable.

Pour le reste du système, étant donné le choix du métal, la grande surface des contacts des pièces frottantes, on pouvait à *priori* prévoir une résistance nulle ou tout au moins non mesurable; je m'en suis assuré par des mesures directes, au pont double de lord Kelvin, en réunissant directement la tige de bronze avec l'axe du cylindre par une lame de cuivre.

La résistance additionnelle que donnera le rhéostat sera uniquement celle du fil de laiton intercalé dans le circuit et cette résistance est proportionnelle à la longueur du fil (m'étant naturellement assuré que ce fil avait partout une égale section) intercalée. En faisant tourner le cylindre au moyen d'une petite manivelle je faisais facilement varier cette longueur, la molette suivant le fil sans jamais cesser de le toucher. Ce contact roulant à pression constante a l'avantage de ne pas détériorer le fil, et la pression est insuffisante pour que la résistance du fil comprimé puisse être influencée.

Afin de mesurer la longueur intercalée, une des bases du cylindre portait un cadran divisé en cent parties égales se déplaçant avec le cylindre devant un index fixe.

La résistance du fil de laiton peut varier sous l'influence de la variation de température, mais si nous remarquons que le fil est gros, peu résistant, que la température de la salle est à peu près constante, son coefficient de variation avec la température faible, que l'effet Joule sera insignifiant, l'intensité du courant qui le traverse n'atteignant pas $\frac{1}{10}$ d'ampère, la variation est négligeable.

Réglage du pont. — L'appareil étant monté, les communications établies avec de gros fils souples, j'amenais la température dans le tube au voisinage de celles à mesurer, puis faisant tourner le rhéostat, j'obtenais l'équilibre et le

galvanomètre revenait au zéro. Dans le circuit se trouvait un interrupteur inverseur à mercure (circuit de l'accumulateur), afin de ne lancer le courant que pendant le temps juste nécessaire pour observer le mouvement du galvanomètre, le courant était inversé après chaque lecture pour s'assurer du réglage. La mesure de la variation de résistance de la spirale se fait donc par compensation au moyen du rhéostat, l'intensité du courant restera par suite constante et la sensibilité le sera aussi.

J'ajouterai encore que tout était isolé du sol au moyen de verre ou de paraffine.

Graduation du rhéostat pour la mesure directe de la température. — Soit des températures à mesurer comprises entre 5 et 10° par exemple, l'eau du manchon constamment agitée était maintenue pendant longtemps à 5° en réglant un courant d'eau froide arrivant dans le manchon, et l'écoulement de l'excès par un trop plein. Quand la résistance de la spirale apparaissait bien invariable le rhéostat était réglé et l'équilibre du pont établi. Cessant alors de faire arriver l'eau froide, je laissais l'appareil se réchauffer spontanément et atteindre 6°, je maintenais cette température constante un temps suffisant et agissant sur le rhéostat, je rétablissais l'équilibre, il fallait pour cela faire tourner le cylindre de n divisions du cadran, d'où il résulte que chaque division du cadran correspond entre 5 et 6° à $\frac{1}{n}$ degré centigrade, car on peut admettre qu'entre ces deux températures la variation de la résistance est proportionnelle à la variation de température.

J'opérais de même entre 6 et 7° et ainsi de suite. J'ai toujours observé que les nombres trouvés, quand la variation de température ne dépassait pas une dizaine de

degrés étaient les mêmes pour chaque degré de température, ce qui me permet de considérer dans ces limites la résistance comme une fonction linéaire de la température.

Après chaque série de mesures, la vérification de la graduation était faite, j'en pouvais conclure que pendant cette série aucun accident ne s'était produit si les nombres trouvés confirmaient les premiers.

Marche de l'expérience

La substance sur laquelle j'opère, contenue dans le tube de verre ou d'acier, suivant le cas, est amenée au voisinage de sa température de fusion, je la laisse se réchauffer lentement en suivant la marche du galvanomètre, tout en maintenant au moyen du plongeur la pression invariable ; la déviation du galvanomètre qui a d'abord augmenté devient constante et l'équilibre étant établi à ce moment persiste, la température de fusion est atteinte et le corps fond dans le tube. On le voit également en examinant le manomètre, car le corps en fondant augmentant ou diminuant de volume suivant sa nature, la pression augmente ou diminue, et il faut agir sur le plongeur pour la maintenir constante. La température du bain étant alors maintenue constante pendant quelques minutes la spirale prend, baignée qu'elle est par le corps en fusion, la température même de ce corps, on peut régler le rhéostat pour ramener le galvanomètre au 0 et noter la division du cadran devant laquelle se trouve l'index.

Pendant cette opération une partie du corps a fondu, faisons croître la pression, si la température du bain reste invariable, une partie du corps se solidifie, ce qui dégage de la chaleur, la température s'élève en même temps dans

toute la masse, la spirale s'échauffe et le galvanomètre dévie. Si la pression s'était accrue brusquement de plusieurs atmosphères, la masse se serait échauffée, non seulement par l'effet de la solidification, mais aussi par l'effet de la compression, la température serait supérieure à la température de solidification, c'est pourquoi je faisais toujours croître lentement la pression, ce qui m'était facile, grâce à mon plongeur à vis.

Une fois la pression désirée atteinte, je laissais la température se relever jusqu'à ce que la fusion de la masse recommence sous la nouvelle pression, en opérant comme précédemment, on trouve que le rhéostat a dû être tourné d'un certain angle mesuré par m divisions du cadran.

Peut-on prendre ce nombre m pour calculer l'accroissement de la température de fusion ? il est vraisemblablement trop grand et cela pour 2 raisons : 1° la température extérieure doit-être supérieure à celle de la masse interne, sans cela à cause de l'épaisseur du tube il n'y aurait pas fusion, la spirale peut donc s'échauffer par conductibilité et rayonnement ; 2° le courant qui traverse la spirale l'échauffe forcément et porte sa température au-dessus de celle de la masse environnante.

Pour compenser l'influence de la température du manchon, laissons refroidir en l'agitant toujours l'eau qu'il contient, il y aura bientôt une nouvelle position d'équilibre un peu différente de la première, car cette fois c'est la masse interne qui est la plus chaude et qui se trouve en voie de congélation, la spirale peut être à une température un peu plus basse que la masse qui l'environne. On obtient ainsi un nombre de divisions m' . En faisant la moyenne $\frac{m + m'}{2}$ le nombre obtenu doit-être plus rapproché du nombre véritable que les deux autres.

Voyons maintenant l'influence de l'effet Joule. La résistance du fil est de 8 ohms environ, le courant qui le traverse a une intensité de 0^a,1 au maximum. La quantité de chaleur dégagée par seconde sera donnée par :

$$Q = \frac{1}{4,18} \times 0,1^2 \times 8 = 0^c,0191$$

Or, la durée du courant lancé dans cette spirale n'excédait pas une seconde, l'apériodicité du galvanomètre étant suffisante pour qu'on vit au bout de ce temps si l'équilibre était établi, si donc nous prenons pour valeur de la chaleur dégagée 0^c,02 ce sera un maximum.

Le fil étant supposé soustrait à toute influence extérieure, contacts, conductibilité, rayonnement, on peut calculer l'élévation de température résultante. Nous avons en effet :

Poids du fil nu	0 ^{gr} ,8
Capacité calorifique . . .	0,096

d'où $\Delta t = \frac{0,02}{0,096} = 0^c,21$ au maximum.

Or, le fil bon conducteur est plongé dans une masse qui l'enveloppe de toute part, au voisinage du point de fusion, il y aura donc aussitôt fusion tout autour du fil et la chaleur de fusion absorbera en grande partie la chaleur dégagée ; il s'établit bien vite un état d'équilibre et le galvanomètre conserve une déviation constante pendant toute la durée du passage du courant (cette constance peut être observée plusieurs secondes, c'est-à-dire tant que la masse solide qui enveloppe immédiatement le fil n'est pas fondue, après quoi le fil chauffe dans le liquide qui le baigne et le galvanomètre dévie davantage).

La chaleur dégagée sera très sensiblement, dans tous les cas la même, la même fraction de cette chaleur sera absorbée par le corps pour fondre (la chaleur de fusion variant bien peu avec la pression), donc l'excès de la température de la spirale sur la température de la masse fondante sera le même dans tous les cas et la différence cherchée ne sera pas altérée.

Il y avait même intérêt à obtenir, grâce au courant, la fusion de la masse au voisinage de la spirale, car cette masse chauffée uniquement par l'extérieur et mauvaise conductrice aurait pu avoir dans son intérieur une température différente de celle de sa fusion, tandis que cet échauffement interne assure la répartition de la température dans la totalité du corps comprimé.

J'avais cependant un doute à ce sujet; pour m'assurer que j'étais en droit de conclure ainsi, j'ai opéré en faisant varier l'intensité du courant, sa durée, de façon à modifier les quantités de chaleur dégagée, les différences trouvées ont toujours été très petites et s'éliminaient dans les moyennes.

Remarquons encore que l'intensité $0^{\wedge},1$ n'est atteinte dans le fil qu'au bout d'un temps, très court il est vrai, mais appréciable par l'effet inévitable de self-induction. La quantité de chaleur trouvée est donc toujours un maximum. Si l'on se reporte à la valeur des chaleurs de fusion trouvées pour les corps en expérience, il est facile de voir qu'il suffit de la fusion de quelques milligrammes de ces corps (avec la benzine par exemple, 0 gr. 0006) pour absorber la totalité de la chaleur dégagée.

Les variations de température trouvées représentent donc, à une fraction très petite près, les variations des températures de fusion. Les erreurs commises sont de l'ordre des erreurs d'observation.

Une fois cette première moyenne obtenue, je revenais lentement à la pression initiale afin de produire la fusion d'une partie de la masse sous cette pression, le refroidissement résultant s'évalue immédiatement au moyen du rhéostat. Ceci fait, je refroidissais lentement l'eau du manchon de manière à provoquer la solidification de la masse fondue, et cela à une température voisine, mais inférieure, à celle de la fusion sous cette même pression, l'équilibre étant rétabli au moyen du rhéostat je pouvais faire la moyenne des deux lectures.

Enfin je prenais la moyenne des deux moyennes obtenues.

Répétant alors cette détermination un grand nombre de fois, je pouvais calculer le résultat le plus exact, et l'erreur probable de la moyenne. Ce résultat n'était accepté que si cette erreur était inférieure à la plus petite variation de température observable dans les conditions de l'expérience.

D'autre part, il y a lieu de tenir compte de l'effet de la compression sur la résistance de la spirale, la section du fil devant en effet diminuer et la résistance augmenter avec la pression. On peut, vu la faible compressibilité des corps solides, la faible section du fil, se rendre compte à l'avance que l'effet sera peu important, mais il peut être déterminé directement, et la correction facilement effectuée.

Pour cela je comprimais à température constante après avoir établi l'équilibre du pont, assez lentement pour que la chaleur dégagée dans la compression puisse se dissiper aisément, puis après que la température était revenue invariable et identique à celle initiale, je rétablissais l'équilibre par l'action du rhéostat. Le retour était ensuite effectué avec les mêmes précautions et je prenais la

moyenne des deux résultats obtenus, à peu près identiques, d'ailleurs. J'ai toujours trouvé qu'il fallait une compression d'au moins cinquante atmosphères pour avoir des variations observables, et encore sont-elles fort petites, très inférieures à celles produites par la variation de température. J'ajouterai que ces variations croissent très sensiblement, dans les conditions où j'opère, en raison directe de la pression. Les mesures étaient en outre faites deux fois, le corps étant à l'état liquide ou à l'état solide et la moyenne faite encore une fois.

Je devais également me préoccuper de la variation de résistance du joint supérieur, je me suis assuré par expérience directe que cette résistance, quand le serrage à bloc était fait, restait assez invariable pour ne troubler aucunement les mesures, à cause de sa très grande valeur. D'ailleurs cette variation ne pouvait qu'influer sur l'intensité du courant traversant la spire, mais nullement sur l'équilibre une fois établi du pont, à deux conditions toutefois, c'est que cette variation ne se produira pas pendant qu'on fait une détermination entre deux pressions consécutives, ou bien que cette variation ne sera pas telle que l'isolement soit en quelque sorte détruit. Dans les deux cas nous serons prévenus de l'accident; en effet, s'il y a eu variation brusque pendant une observation, le galvanomètre éprouve quelques oscillations et quand on revient à la pression de départ le nombre trouvé présente une notable différence avec celui trouvé au début; s'il y a eu par suite d'un contact fâcheux, diminution brusque et considérable de la résistance d'isolement du joint, il y a complète rupture de l'équilibre, et le démontage s'impose. Ce dernier accident m'est arrivé une ou deux fois, j'en ai été quitte pour tout démonter, refaire à neuf et recommencer, cela me permettait, opérant

dans de nouvelles conditions, de faire des vérifications des nombres déjà trouvés.

Je n'ai pas eu à me préoccuper de l'influence du liquide contenu dans le tube, ces corps ayant une résistance énorme et tellement supérieure à celle du joint, qu'il m'a été impossible, même avec de grandes forces électromotrices de trouver une différence de résistance, quand l'appareil est plein ou vide.

C'est avec toutes les précautions que j'ai énumérées que j'ai d'abord, pour vérifier ma méthode d'observation, en opérant entre la pression normale et vingt atmosphères environ, vérifié l'équation de Clapeyron.

Les expériences ont été faites sur la benzine, sur la paratoluidine, la naphtylamine et le bromure d'éthylène.

Les nombres portés dans les tableaux suivants sont les moyennes d'un grand nombre d'expériences faites en plusieurs séries, à chaque série je changeais, soit le corps placé dans le tube, afin de m'assurer que sa constitution n'avait pas été modifiée accidentellement, soit la spirale, soit enfin le fil enroulé sur le rhéostat. J'ai employé successivement les deux galvanomètres dont j'ai parlé précédemment. Enfin le corps extrait du tube après expérience, était étudié pour s'assurer que rien ne l'avait altéré, je n'ai tenu compte des mesures faites qu'après vérification de l'invariabilité de la température de fusion.

1° Benzine

J'ai déterminé les variations de la température en passant : 1° de la pression atmosphérique à 5 atmosphères, 2° de 5 à 10, 3° de 10 à 15, et enfin de 15 à 20.

J'ai trouvé pour $t-t_0$ les valeurs suivantes :

Pressions en atmosphères	Accroissement de la température de fusion $t-t_0$
1	0°,0000
5	0°,1178
10	0°,2643
15	0°,41
20	0°,5546

Ces nombres permettent la représentation graphique de la fig. 2. Les points obtenus réunis deux à deux par des lignes droites donnent une courbe très rapprochée de la ligne droite faite en pointillé, qui représente la tangente à l'origine.

Je peux représenter cette courbe dans ces limites par la formule suivante :

$$t-t_0 = ap - bp^2$$

Faisons successivement $p = 9$ et $p = 19$, il vient les 2 équations

$$0,2643 = 9a - 81b$$

$$0,5546 = 19a - 361b$$

En résolvant, je trouve

$$a = 0,02947$$

$$b = 0,000015$$

Pour vérifier, je remplace dans la formule précédente a et b par ces valeurs et j'y fais $p = 14$, il vient :

$$t-t_0 = 14 \times 0,02947 - 196 \times 0,000015 = 0,4097$$

Or, expérimentalement, j'ai trouvé . . . 0,41

$$\text{Différence.} = 0,0003$$

elle porte sur le 4^e chiffre décimal dont je ne suis pas sûr, l'erreur commise est inférieure aux erreurs d'observation, cette formule est donc applicable et je peux en déduire en faisant $p = 1$.

$$t - t_0 = a - b = 0,02945$$

pour l'accroissement de la température correspondant à un accroissement de pression de une atmosphère.

Or l'équation de Clapeyron m'a permis de calculer pour cet accroissement

$$t - t_0 = 0,02939$$

La différence entre les nombres trouvés et calculés est donc

$$+ 0^{\circ},00006$$

c'est-à-dire inférieure à $\frac{1}{10000}$ de degré.

L'erreur commise sur le nombre calculé n'est que les 0,002 de sa valeur, enfin le nombre trouvé ne diffère du nombre calculé que de 0,02 %.

L'accord est donc suffisant pour que je puisse en conclure à la vérification de l'équation de Clapeyron, dans ce cas.

2° Paratoluidine

L'opération a été conduite comme avec la benzine, les variations ($t - t_0$) de la température de fusion ont été mesurées entre la pression atmosphérique et 20 atmosphères, de 5 en 5 atmosphères. J'ai trouvé les nombres suivants comme valeurs moyennes, l'erreur probable commise étant d'environ $\pm 0,0003$, calculé au moyen de l'erreur du moyen carré de la moyenne.

Pressions en atmosphères	Accroissement de la température de fusion : $t - t_0$
1	0°,0000
5	0°,0758
10	0°,1678
15	0°,2556
20	0°,3392

La fig. 2 représente graphiquement ces résultats, les points obtenus étant réunis deux à deux par des lignes droites. L'écart entre la courbe et sa tangente à l'origine figurée en pointillé est plus grand que dans le cas précédent, cependant les variations de $\frac{dT}{dp}$ sont encore assez petites pour qu'il soit possible de représenter $t - t_0$ par la formule à 2 termes.

$$t - t_0 = ap - bp^2$$

J'ai donc pour calculer a et b les deux équations

$$0,1678 = 9a - 81b$$

$$0,3392 = 19a - 361b$$

d'où en résolvant je déduis

$$a = 0,0191$$

$$b = 0,000059$$

Pour vérifier ces valeurs, je les porte dans l'équation précédente en donnant à p les valeurs 4 et 14 atmosphères.

J'obtiens ainsi :

Pressions	$(t - t_0)$ Calculé	$(t - t_0)$ Observé	Différence
5	0,0755	0°,0758	- 0,0003
15	0,256	0°,2556	+ 0,0004

Les différences sont de l'ordre de grandeur des erreurs probables, donc la formule est applicable au calcul de $t - t_0$ entre 1 et 20 atmosphères.

Je peux donc par suite calculer $t - t_0$ correspondant à une variation de la pression de une atmosphère seulement.

$$\text{J'ai alors} \quad t - t_0 = a - b = 0,01904$$

Or l'équation de Clapeyron m'a permis de calculer dans ces conditions :

$$t - t_0 = 0,01898$$

La différence entre les 2 nombres est 0,00006, elle est plus petite que l'erreur probable commise sur la valeur de $t - t_0$.

L'erreur commise sur le nombre calculé est les 0,003 de sa valeur. Les 2 nombres ne diffèrent l'un de l'autre que de 0,03 % de leur valeur.

Cet accord un peu moins bon que le précédent est encore assez remarquable pour que l'on en puisse conclure à une nouvelle vérification de l'équation de Clapeyron.

3° Naphtylamine α

J'ai opéré sur ce corps comme sur les précédents, avec les mêmes précautions, et mesuré $t - t_0$ dans les mêmes conditions.

L'erreur probable commise, calculée de la même manière reste sensiblement la même que dans les autres cas, elle est d'environ $\pm 0,0003$. Les nombres du tableau suivant sont des moyennes d'un grand nombre d'expériences faites en 4 séries.

Pressions en atmosphères	Accroissement de la température de fusion $t - t_0$
1.	0°,0000
5.	0°,0682
10.	0°,1508
15.	0°,2308
20.	0°,3028

Ces résultats sont représentés graphiquement fig. 2. La courbe est obtenue comme précédemment, la tangente à l'origine est figurée par une ligne droite en pointillé. La courbe semble s'écarter un peu plus encore que dans le cas précédent de cette tangente, l'incurvation est plus prononcée. C'est pour cela que représentant encore la valeur de $t - t_0$ par la formule :

$$t - t_0 = ap - bp^2$$

je la supposerai d'abord applicable seulement entre 1 et 15 atmosphères. Pour calculer a et b , j'emploierai alors les 2 équations :

$$\begin{aligned} 0,1508 &= 9a - 81b \\ 0,2308 &= 14a - 196b \end{aligned}$$

d'où je tire en résolvant

$$\begin{aligned} a &= 0,01716 \\ b &= 0,000048 \end{aligned}$$

Vérifions en calculant $t - t_0$ à 5 atmosphères. J'ai :

$$t - t_0 = 4a - 16b = 0,0679$$

La différence entre les nombres, trouvé et calculé, est

$$0°,0682 - 0,0679 = 0°,0003$$

de l'ordre des erreurs d'observations. La formule est donc applicable entre 1 et 15 atmosphères au calcul de $t-t_0$, et par suite elle permet de déduire cette valeur dans le cas où $p = 1$, c'est-à-dire

$$t-t_0 = a-b = 0^{\circ},01711$$

A l'aide de l'équation de Clapeyron, j'ai précédemment calculé

$$t-t_0 = 0^{\circ},01705$$

dans les mêmes conditions de variation de pression.

Différence entre les 2 nombres : $0^{\circ}00006$

Cette différence est inférieure aux erreurs d'observation, l'erreur commise sur le nombre calculé est les 0,0035 de sa valeur et les 2 nombres diffèrent l'un de l'autre de 0,04 %. L'accord obtenu est donc à peu près aussi satisfaisant que dans les deux autres cas, et suffisant pour que l'on puisse en conclure une fois de plus à la vérification de l'équation de Clapeyron.

4° Bromure d'éthylène

L'opération a été conduite dans ce cas comme dans les 3 autres, bien que cette étude n'ait été faite que plusieurs mois après les précédentes ; j'ai opéré sur ce corps uniquement avec le tube d'acier, tandis que pour les trois autres les mesures avaient été faites avec des tubes en cristal.

L'erreur probable commise sur les températures données dans le tableau ci-après, calculée au moyen de l'erreur du moyen carré de la moyenne atteint environ $\pm 0^{\circ},00025$.

Pressions en atmosphères	Accroissement de la température de fusion : $t - t_0$
1	0°,0000
5	0°,0990
10	0°,2192
15	0°,3352
20	0°,4482

Ces résultats permettent la construction graphique de la fig. 2. La courbure est moins accentuée que dans le cas précédent, aussi appliquerai-je l'équation à 2 termes entre 1 et 20 atmosphères, ce qui donnera pour calculer les coefficients a et b les 2 équations

$$\begin{aligned} 0,2192 &= 9 a - 81 b \\ 0,4482 &= 19 a - 361 b \end{aligned}$$

En résolvant, on trouve

$$\begin{aligned} b &= 0,00007 \\ a &= 0,02492 \end{aligned}$$

Vérifions en calculant $t - t_0$ aux pressions de 5 et 15 atmosphères.

On trouve ainsi :

Pressions	$(t - t_0)$ Calculé	$(t - t_0)$ Trouvé	Différence
5	0,0986 . . .	0,099 . . .	+ 0,0004
15	0,3351 . . .	0,3352 . . .	+ 0,0001

La formule, quoique la différence à 5 atmosphères soit supérieure, aux erreurs d'observation, cadre si bien aux autres pressions que je puis l'appliquer d'une façon géné-

rale au calcul de $t - t_0$ entre 1 et 20 atmosphères. En particulier, dans le cas où $p = 1$, je trouve

$$t - t_0 = a - b = 0^{\circ},02485$$

Or, avec l'équation de Clapeyron, on trouve dans le même cas

$$t - t_0 = 0^{\circ},02481$$

$$\text{Différence. } 0^{\circ},00004$$

Inférieure aux erreurs d'observation. L'erreur commise sur le nombre calculé est les 0,0016 de sa valeur et les 2 nombres diffèrent l'un de l'autre de 0,02 %. Cet accord est assez remarquable encore pour que je puisse en conclure à la généralité et à la justesse de l'équation de Clapeyron appliquée à la fusion.

La vérification faite dans ce cas et dans celui de la benzine, deux corps très différents l'un de l'autre, mais l'un et l'autre espèces chimiques bien définies, pouvant être obtenus dans un grand état de pureté physique et chimique, fondant nettement comme la glace, peut donc être généralisée et la multiplication des exemples ne pourrait que confirmer les résultats que j'obtiens.

Je crois donc pouvoir conclure à la parfaite exactitude de l'équation de Clapeyron, dans le cas de la fusion. Elle permettra par conséquent de calculer dans tous les cas où le phénomène sera réversible, la valeur de dT , pourvu qu'on possède sous la pression où l'on opérera les valeurs de L et de $(u' - u)$ qui y entrent. Je montrerai plus loin qu'elle est utilisable, toujours dans le cas de la fusion pour le calcul de l'équivalent mécanique de la chaleur.

Expériences à haute pression

Les expériences précédentes donnent la mesure de la sensibilité de mon appareil, et de la précision qu'on en peut attendre. Il montre en même temps la confiance que l'on peut avoir dans les résultats qu'il permet d'obtenir. Cet appareil, spécialement construit pour les recherches à haute pression, avait été dans ce but simplifié autant que possible, le nombre des joints ramené au minimum, tout en étant commode à manier et à démonter. Il m'a toujours permis de maintenir, pendant un temps considérable, sans crainte de fuites des pressions élevées; ce qui est de toute nécessité, car il faut au moment des mesures être bien certain que le corps est en voie de fusion ou de solidification sous la pression qu'il supporte, et toute fuite amenant une variation brusque de la pression entraîne un refroidissement troublant toutes les mesures.

L'observation du manomètre indique assez bien la marche du changement d'état dans le tube, toute augmentation de la pression pendant l'élévation lente de la température au-dessus du point de fusion est corrélative de la fusion de la masse et réciproquement, lorsque cette fusion a lieu avec dilatation. Il ne résulte pas de cette remarque, qu'on en puisse déduire une méthode de mesure de la variation du volume accompagnant la fusion, sous une pression donnée, c'est une simple indication sur le sens du phénomène que subit le corps comprimé.

En effet, appelons u' et u les volumes de l'unité de masse à l'état liquide et à l'état solide. Soit m la masse solide en expérience et $(1-m)$ la masse liquide, à la température t et à la pression p , t étant la température de fusion sous cette pression.

On a Vol. de la masse solide mu
 » liquide $(1-m) u'$
 Volume total. $U = mu + (1-m) u'$

Elevons la température de dt , la pression s'accroît d'une certaine quantité dp , le volume U restant constant.

Nous pouvons alors écrire :

$$dU = 0 = m du + u dm + (1-m) du' - u' dm$$

$$\text{ou bien } m du + du' (1-m) - (u' - u) dm = 0$$

$$\text{et } (u' - u) dm = m du + (1-m) du' \quad (1)$$

$$\text{Or } u = f(p, t) \quad u' = \varphi(p, t)$$

$$\text{On aura : } du = f_p(p, t) dp + \frac{\partial u}{\partial t} dt$$

$$du' = \varphi_p(p, t) dp + \frac{\partial u'}{\partial t} dt$$

Appelons β et β' les coefficients de compressibilité du corps à l'état solide et à l'état liquide; α et α' les coefficients de dilatation de ce même corps sous les deux états, j'aurai :

$$\frac{\partial u}{\partial p} = -\beta u \quad \frac{\partial u'}{\partial p} = -\beta' u'$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = +\alpha u \quad \frac{\partial u'}{\partial t} = +\alpha' u'$$

Remplaçons dans l'équation (1), il vient

$$(u' - u) dm = m (\alpha u dt - \beta u dp) + (1 - m) (\alpha' u' dt - \beta' u' dp)$$

ou $(u' - u) dm = m u (\alpha dt - \beta dp) + (1 - m) u' (\alpha' dt - \beta' dp)$

Remarquons que α et α' sont plus grands que β et β' , mais que dp est en moyenne 50 fois plus grand que dt correspondant, alors les quantités entre parenthèses sont négatives, et par conséquent tout le deuxième membre de l'équation est négatif.

D'ailleurs le phénomène étant réversible sous la pression p considérée, nous pouvons appliquer l'équation de Clapeyron et tirer

$$(u' - u) = \frac{L J}{T} \frac{dt}{dp}$$

c'est-à-dire que $(u' - u)$ a le signe de $\frac{dt}{dp}$. Or, dans les conditions de l'expérience, je vérifie que $\frac{dt}{dp}$ est positif, il en

est de même de $(u' - u)$, donc il faut que $d\bar{m}$ soit négatif. Mais m représente la masse solide, par suite une masse dm a passé de l'état solide à l'état liquide. Cette équation, comme on le voit, ne permet pas le calcul de $(u' - u)$.

J'ai d'abord opéré sur la benzine privée d'air par cristallisation dans le vide, dans mes premières expériences le fil de fer de la spirale était nu, enroulé sur un support évidé de telle sorte que sa section fût une croix, mais il arrivait parfois que sous des pressions élevées, des gouttelettes de mercure s'infiltrant dans la masse établissaient des courts-circuits entre deux spires consécutives. C'est pour éviter cet accident que j'ai employé le fil de fer isolé. J'ai obtenu du reste les mêmes nombres que dans le pre-

miers cas, cependant ce fil était un peu différent et sa résistance un peu plus faible. Avec les autres corps je n'ai employé que le fil isolé.

Etude de la Benzine

J'avais à mesurer les accroissements de la température de fusion de 10 en 10 atmosphères, mon manomètre étant seulement gradué de 10 en 10; d'ailleurs les accroissements de t sont si petits que leur détermination précise d'atmosphère en atmosphère eût été à peu près impossible. Cela du reste suffisait pour suivre la continuité du phénomène et trouver la loi suivant laquelle a lieu la variation de la température de fusion.

J'ai fait sur ce corps un grand nombre de séries d'expériences, pendant près de 6 mois, j'ai modifié le fil de la spirale, la quantité de liquide contenu dans le tube, le rhéostat, le fil qui le forme, etc.... En un mot par la variété des expériences, j'ai cherché à éliminer les erreurs systématiques, et n'ai accepté un résultat que si l'erreur probable commise dans sa détermination était inférieure à l'erreur d'observation. Lorsque la variation de température était très faible, je faisais usage au lieu de mon rhéostat à tambour, d'un rhéostat à curseur constitué par un pont de Forster, le fil tendu étant en cuivre rouge de 1 millimètre $\frac{2}{10}$ de diamètre.

Je dois ajouter que pour contrôler les résultats fournis par le galvanomètre, j'ai essayé d'opérer par la méthode de Kohlrausch avec un téléphone et une bobine d'induction, j'ai trouvé une sensibilité moindre dans les conditions où

j'opérais, et n'ai pu obtenir de résultats précis comme avec les galvanomètres.

Tous les résultats ci-dessous sont des moyennes, chacun d'eux est celle d'au moins cinquante déterminations, faites dans plusieurs séries d'expériences, la température est donnée avec 3 décimales seulement, ne pouvant affirmer l'exactitude de la 4^e.

Pressions en atmosphères	Accroissement de la température de fusion en degrés centigrades	Température de la fusion en degrés centigrades
0.	+ 0,000.	+ 5°,41
10.	0,294.	5°,704
20.	0,584.	5°,994
30.	0,871.	6°,281
40.	1,144.	6°,554
50.	1,416.	6°,826
60.	1,670.	7°,080
70.	1,915.	7°,325
80.	2,144.	7°,554
90.	2,375.	7°,785
100.	2°,594.	8°,004
110.	2°,796.	8°,206
120.	2°,987.	8°,397
130.	3°,162.	8°,572
140.	3°,326.	8°,736
150.	3°,476.	8°,886
160.	3°,619.	9°,029
170.	3°,750.	9°,160
180.	3°,862.	9°,272
190.	3°,962.	9°,372
200.	4°,053.	9°,463
210.	4°,132.	9°,542

Pressions en atmosphères	Accroissement de la tempé- rature de fusion	Température de fusion
220 . . .	4°,203 . . .	9°,613
230 . . .	4°,266 . . .	9°,676
240 . . .	4°,320 . . .	9°,730
250 . . .	4°,369 . . .	9°,779
260 . . .	4°,408 . . .	9°,818
270 . . .	4°,441 . . .	9°,851
280 . . .	4°,468 . . .	9°,878
290 . . .	4°,490 . . .	9°,900
300 . . .	4°,506 . . .	9°,916
310 . . .	4°,517 . . .	9°,927
320 . . .	4°,524 . . .	9°,934
330 . . .	4°,527 . . .	9°,937
340 . . .	4°,528 . . .	9°,938
350 . . .	4°,528 . . .	9°,938
400 . . .	4°,528 . . .	9°,938
450 . . .	4°,528 . . .	9°,938

Quand les accroissements deviennent très petits, il est impossible de les obtenir directement, avec certitude, par la méthode ordinaire, j'étais obligé de faire varier la pression de plus de 10 atmosphères et d'opérer de la manière suivante.

Je donnais à la pression, à partir d'une valeur initiale p , un accroissement p_1 , suffisant pour obtenir par une déviation nette du galvanomètre, une mesure précise de l'accroissement Δt de la température de fusion ; et comme cet accroissement est petit, je pouvais le représenter très approximativement par une équation à 2 termes, telle que

$$ap_1 - bp_1^2 = \Delta t$$

puis toujours partant de la pression p , je donnais un

accroissement p_2 auquel correspondait l'accroissement de température $\Delta t'$ et je représentais alors $\Delta t'$ par l'équation

$$ap_2 - bp_2^2 = \Delta t'$$

d'où je déduisais les coefficients inconnus a et b . Faisant alors $p_1 = 10$ atmosphères j'en déduisais la valeur de Δt correspondante. Puis, partant d'une nouvelle pression initiale $p + 10$, je faisais une détermination analogue qui me donnait l'accroissement de la température correspondant à l'accroissement de 10 atmosphères au dessus de $(p + 10)$, et ainsi de suite.

Peu à peu, ces accroissements devinrent si petits que des valeurs considérables données à p_1 , pour la détermination de Δt ne permettaient d'obtenir que des déviations insignifiantes, non observables; ainsi dans le cas de la benzine, la pression portée de 350 à 450 atmosphères ne donne pour Δt qu'une valeur inférieure aux erreurs d'observation.

En un mot, il semble que la température de fusion, après avoir augmenté rapidement jusque vers 100 atmosphères, augmente ensuite de moins en moins vite, et, à partir de 330 atmosphères semble augmenter d'une façon insignifiante.

Le quotient $\frac{dt}{dp}$ va en décroissant et tend vers zéro quand p dépasse 330 atmosphères, mais ne devient jamais négatif. La température de fusion croît avec la pression, atteint une limite, mais ne décroît pas ensuite pour revenir à la température de fusion sous la pression normale, sous des pressions plus élevées.

Afin de coordonner les résultats précédents, j'ai construit avec eux une courbe en prenant comme abscisses les pressions et comme ordonnées les accroissements de la

température de fusion, mais j'ai dû, pour rendre ces derniers plus visibles, les porter à une échelle 50 fois plus grande que celle employée pour les premiers. Les points expérimentaux ont été simplement réunis 2 à 2 par des segments de droites (fig. 3), les 34 points sont donc sur la courbe qui, on le voit, tourne sa concavité vers l'axe des pressions.

Il semble net que cette courbe se rapproche de plus en plus d'une parallèle à l'axe des pressions.

M. Damien ayant représenté ses résultats par une équation parabolique, j'ai d'abord essayé si une équation de la forme.

$$t - t_0 = ap - bp^2$$

pouvait s'appliquer à cette courbe, mais quelque fût le choix de p fait pour le calcul de a et de b , les équations représentatives obtenues représentaient fort mal le résultat expérimental, j'avais en cherchant à vérifier, entre les nombres calculés et les nombres trouvés des différences qui dépassaient 0°,1, ce qui était impossible. (M. Damien, dans ses vérifications, avait lui aussi des différences de cette grandeur).

J'ai dû par conséquent chercher si une équation de même forme mais avec d'autres termes de degré plus élevé en p cadrerait mieux avec les résultats. J'ai naturellement obtenu quelques avantages, mais encore trop insuffisants pour admettre une semblable équation.

Il me fallait donc chercher une autre forme d'équation, et vu l'aspect de la courbe, la tendance de l'ordonnée vers une valeur constante, essayer d'une formule hyperbolique.

J'ai donc cherché l'équation d'une hyperbole, qui, rapportée aux mêmes axes, passerait par 5 des points de la courbe expérimentale ; et j'ai choisi les points correspondant aux pressions 0, 50, 100, 200 et 300.

L'équation générale de la courbe étant

$$ap^2 + 2bpt + ct^2 + dp + et + f = 0$$

Nous aurons tout de suite $f = 0$ en exprimant que la courbe passe par l'origine, et si nous posons $e = 1$ les autres coefficients peuvent être trouvés au moyen de 4 équations.

J'ai donc obtenu :

$$a = + 0,00002109$$

$$b = + 0,001772$$

$$c = - 0,10598$$

$$d = - 0,030143$$

par suite l'équation de l'hyperbole passant par les 5 points choisis, sera :

$$f(p, t) = 0,00002109 p^2 + 0,003544 pt - 0,10598 t^2 - 0,030143 p + t = 0$$

Cette hyperbole se rapproche-t-elle suffisamment de la courbe expérimentale pour qu'on puisse la confondre avec elle ? Pour s'en assurer, il suffit de donner à p différentes valeurs, de résoudre par rapport à t et de comparer les résultats calculés avec les résultats de l'observation.

Nous avons ainsi le tableau suivant :

Pressions en atmosphères	Accroissement de la température de fusion		Différences
	observé	calculé	
10 . . .	0,294	0,296 . . .	+ 0,002
30 . . .	0,871	0,872 . . .	+ 0,001
70	1,915	1,917 . . .	+ 0,002

Pressions en atmosphères	Accroissement de la température de fusion		Différences
	observé	calculé	
120 . .	2,987 . .	2,987 . .	+ 0,000
150 . .	3,476 . .	3,477 . .	+ 0,001
180 . .	3,862 . .	3,861 . .	— 0,001
220 . .	4,203 . .	4,205 . .	+ 0,002
250 . .	4,369 . .	4,369 . .	0,000
320 . .	4,524 . .	4,525 . .	+ 0,001
350 . .	4,528 . .	4,528 . .	0,000

Pour connaître l'erreur apparente et voir si elle est de l'ordre des erreurs d'observations, faisons le carré des différences, nous avons

$$\Sigma e^2 = 0,000018$$

et comme nous avons dû calculer 4 coefficients, l'erreur du moyen carré représentant l'erreur du résultat sera

$$E = \pm \sqrt{\frac{\Sigma e^2}{10-4}} = \pm \sqrt{\frac{0,000018}{6}} = \pm 0,0017$$

L'erreur porte donc sur le chiffre des millièmes, elle est peu supérieure aux erreurs d'observation, si l'on considère d'autre part que chaque vérification entraîne la résolution d'une équation du 2^e degré, on voit que la formule donnée représente d'une façon très suffisante le résultat expérimental, et qu'on est en droit de conclure que, dans les limites où cette formule est calculée, la variation de la température de fusion est représentée par une formule hyperbolique ; l'arc de courbe expérimental peut être regardé comme à peu près confondu avec un arc d'hyper-

bole, entre les limites où l'équation a été établie, sans qu'il en résulte qu'au-delà cette courbe expérimentale se confonde avec le reste de la courbe que représente cette équation. Jusque vers 350 atmosphères les résultats du calcul sont assez voisins des résultats expérimentaux pour qu'il soit possible de calculer l'accroissement de la température correspondant à une pression donnée avec une approximation suffisante, mais, au delà, il est impossible de faire ce calcul, il nous conduirait même à trouver une décroissance de la température de fusion, car l'asymptote à l'hyperbole qui serait représentée par l'équation trouvée n'est pas parallèle à l'axe des p , mais un peu inclinée sur lui, et ce résultat serait en complet désaccord avec les faits observés.

Cependant comme la vérification est faite jusqu'à 350 atmosphères, on peut trouver la température maximum atteinte et la pression correspondante.

Nous avons en effet, en dérivant l'équation par rapport à p et en remarquant que d est négatif, ainsi que c :

$$2 ap + 2 bt - d = 0$$

$$\text{d'où } p = \frac{d - 2 bt}{2 a} = \frac{d - b't}{2 a} \text{ en posant } b' = 2 b$$

Et en substituant dans l'équation, il vient :

$$t^2 (b^2 + 4 ac) - 2 t (bd + 2 a) + d^2 = 0$$

$$\begin{aligned} \text{d'où en effectuant : } \quad t &= + 4^{\circ},528 \\ p &= 334 \text{ at, } 2 \end{aligned}$$

Ce qui est concordant avec les résultats expérimentaux, ce sera à partir de 335 atmosphères que la courbe expé-

rim mentale se continuera par une droite sensiblement parallèle à l'axe des pressions.

Ce résultat demandait à être vérifié avec la paratoluidine et la naphtylamine, puisque ces corps avaient permis à M. Damien l'observation du rebroussement de la température.

Etude de la paratoluidine

Ce corps a été privé d'air dissous et comprimé à l'abri de tout gaz comme le précédent. La spirale thermométrique, enroulée sur le support de buis fut changée plusieurs fois au cours des diverses séries d'expériences; comme dans le cas de la benzine, j'ai cherché par la variété et la multiplicité des expériences, à éviter les erreurs systématiques ou à diminuer leur influence sur les résultats obtenus.

Le tableau suivant résume les déterminations expérimentales faites de 10 en 10 atmosphères avec les mêmes précautions et en suivant la même marche que précédemment.

Pressions en atmosphères	Accroissement de la tempé- rature de fusion	Températures de fusion
0 . . .	0°,000 . . .	40°,111
10 . . .	0°,187 . . .	40°,298
20 . . .	0°,358 . . .	40°,469
30 . . .	0°,514 . . .	40°,625
40 . . .	0°,663 . . .	40°,774
50 . . .	0°,792 . . .	40°,903
60 . . .	0°,914 . . .	41°,025
70 . . .	1°,026 . . .	41°,137

Pressions en atmosphères	Accroissement de la tempé- rature de fusion	Températures de fusion
80 . . .	1°,114 . . .	41°,225
90 . . .	1°,187 . . .	41°,298
100 . . .	1°,246 . . .	41°,357
110 . . .	1°,295 . . .	41°,406
120 . . .	1°,333 . . .	41°,444
130 . . .	1°,368 . . .	41°,479
140 . . .	1°,392 . . .	41°,503
150 . . .	1°,412 . . .	41°,523
160 . . .	1°,428 . . .	41°,539
170 . . .	1°,430 . . .	41°,541
180 . . .	1°,430 . . .	41°,541

et en comprimant à des pressions supérieures l'accroissement de température devient inobservable.

J'arrive donc avec ce corps aux mêmes conclusions qu'avec la benzine, l'accroissement de température d'abord assez rapide se ralentit déjà vers 60 atmosphères, puis devient de plus en plus en petit et enfin vers 160 atmosphères devient insignifiant.

Je n'ai, du reste, pu obtenir le rebroussement même en portant la pression à 400 atmosphères, la température atteinte à 180 atmosphères se maintenait sensiblement constante.

Pour lever le doute qui pourrait subsister, je provoquais la fusion de la masse sous cette pression en lançant (seulement dans la spirale) un courant de 0^a5 environ pendant un temps suffisant; puis, laissant toujours constante la température du bain, je rétablissais les communications du pont, l'équilibre établi auparavant persistait; j'étais donc bien à la température de fusion, sous la pression de 400 atmosphères.

Les résultats contenus dans le précédent tableau permettent la construction par points de la courbe (fig. 3), les points expérimentaux étant simplement réunis par des lignes droites, elle est à la même échelle que la précédente et elle montre nettement qu'à partir de 160 atmosphères elle se rapproche d'une parallèle à l'axe des p .

J'ai immédiatement cherché à représenter cette courbe par une équation hyperbolique et j'ai calculé l'équation de l'hyperbole qui, rapportée aux mêmes axes, passerait par 5 des points de la courbe expérimentale suffisamment espacés. J'ai pris les points correspondant aux pressions 0, 20, 50, 100, 150 atmosphères.

L'équation générale étant encore prise :

$$ap^2 + 2bpt + ct^2 + dp + et + f = 0$$

On trouve en faisant passer la courbe par l'origine et en prenant $e = 1$

$$f = 0$$

$$a = + 0,000045107$$

$$b = + 0,0016$$

$$c = - 0,1144$$

$$d = - 0,01927$$

L'équation sera donc

$$f(pt) = 0,000045107 p^2 + 0,0032 pt - 0,1144 t^2 - 0,01927 p + t = 0$$

Comme je l'ai fait pour la précédente, j'ai cherché à calculer les valeurs de t correspondant à des pressions p données.

J'ai obtenu ainsi les valeurs contenues dans le tableau suivant :

Pressions en atmosphères	Accroissement de la température de fusion		Différences
	observé	calculé	
10 . . .	0,187 . . .	0,187 . . .	0,000
30 . . .	0,514 . . .	0,515 . . .	+ 0,001
40 . . .	0,663 . . .	0,664 . . .	+ 0,001
60 . . .	0,914 . . .	0,914 . . .	0,000
80 . . .	1,114 . . .	1,113 . . .	— 0,001
120 . . .	1,333 . . .	1,334 . . .	+ 0,001
160 . . .	1,428 . . .	1,429 . . .	+ 0,001
180 . . .	1,430 . . .	1,430 . . .	+ 0,000

Le carré des différences. $\Sigma e^2 = 0,000005$

L'erreur du moyen carré sera en remarquant qu'il a fallu calculer 4 coefficients.

$$E = \pm \sqrt{\frac{\Sigma e^2}{8-4}} = \pm \sqrt{\frac{0,000005}{4}} = \pm 0,0011$$

Cette erreur qui représente l'erreur du résultat porte encore sur le 3^e chiffre décimal, elle est de l'ordre des erreurs d'observation.

Nous pouvons encore admettre que dans les limites où l'équation est calculée, elle représente l'équation de la courbe expérimentale. Cette dernière entre 0 et 180 atmosphères est assimilable à un arc d'hyperbole, et par suite l'équation trouvée permet entre ces mêmes limites le calcul de la variation de t pour un accroissement de pression donné, inférieur à 180 atmosphères.

En outre, comme précédemment il est possible de calculer la température maximum atteinte et la pression correspondante.

Nous avons en reprenant les mêmes équations :

$$t = + 1^{\circ},43$$

ce qui a été trouvé expérimentalement.

De plus en remplaçant dans la valeur de p il vient

$$p = \frac{0,01927 - 0,0032 \times 1,43}{2 \times 0,000045107} = 163$$

c'est donc au voisinage de 163 atmosphères que la température de fusion atteint sa plus grande valeur, et que la courbe représentative se continue par une parallèle à l'axe des pressions.

Étude de la Naphtylamine α

Les résultats obtenus avec la paratoluidine confirmaient nettement ceux trouvés avec la benzine, mais comme il avait paru net à M. Damien qu'il y avait rebroussement de la température de fusion avec la naphtylamine, il me fallait contrôler ces résultats par l'étude complète de ce dernier corps. J'ai donc repris les expériences faites sur les précédents avec lui en prenant les mêmes précautions pour le comprimer à l'abri de l'air. Les résultats contenus dans le tableau suivant sont les moyennes d'un grand nombre d'expériences faites en plusieurs séries. Pour chaque série il y avait à la fois changement du corps en

expérience, de sa massé, de la spirale thermométrique ; de cette façon je m'assurais par l'identité presque complète des résultats trouvés qu'aucune impureté n'était venue accidentellement modifier la nature de la substance, que les contacts se faisaient aussi bien que possible, etc... Les résultats sont donnés de 10 en 10 atmosphères et dans le cas des hautes pressions, le calcul des nombres a été fait comme dans le cas de la benzine et de la paratoluidine.

Pressions en atmosphères	Accroissement de la température de fusion	Température de fusion
0.	+ 0,000.	+ 48°,173
10.	0,168.	48°,341
20.	0,320.	48°,493
30.	0,448.	48°,621
40.	0,553.	48°,726
50.	0,640.	48°,813
60.	0,710.	48°,883
70.	0,765.	48°,938
80.	0,809.	48°,982
90.	0,843.	49°,016
100.	0,871.	49°,044
110.	0,888.	49°,061
120.	0,900.	49°,073
130.	0,911.	49°,084
140.	0,921.	49°,094
150.	0,927.	49°,100
160.	0,929.	49°,102
170.	0,929.	49°,102

et, à partir de cette pression, des accroissements considérables de la pression semblent n'avoir plus aucune influence, la température limite serait celle qui correspond

à une pression comprise entre 160 et 170 atmosphères. Je ferai remarquer que les accroissements de la température de fusion sont plus faibles avec ce corps qu'avec la paratoluidine et que malgré cela la pression qui donne sa valeur maximum à la température de fusion est sensiblement comprise entre les mêmes limites pour ces deux substances qui sont deux monamines.

Les résultats du précédent tableau permettent de construire par points la courbe de la fig. 3. On peut voir nettement qu'à partir de 140 atmosphères l'accroissement de température devient extrêmement petit.

J'ai poussé la compression jusqu'à 400 atmosphères et n'ai jamais pu observer un abaissement de la température au dessous de celle observée à 160, les résultats confirment donc absolument les conclusions obtenues avec les deux corps étudiés précédemment.

Opérant comme je l'ai déjà dit, j'ai cherché l'équation générale d'une hyperbole, qui, rapportée aux mêmes axes, passerait par les 5 points de la courbe expérimentale, correspondant aux pressions 0 — 20 — 40 — 80 — 120 atmosphères.

Exprimant encore que cette courbe passe par l'origine j'ai les coefficients :

$$\begin{aligned} a &= 0,00001629 \\ 2 \ b &= 0,013032 \\ c &= - 0,50778 \\ d &= - 0,0178 \\ e &= 1 \end{aligned}$$

d'où je tire l'équation :

$$f(p\ t) = 0,0000629\ p^2 + 0,013032\ p\ t - 0,50778\ t^2 - 0,0178.p + t = 0$$

Pour vérifier la concordance de cette courbe avec la courbe trouvée, j'ai calculé pour certaines valeurs de p la température t correspondante. Les résultats sont contenus dans le tableau suivant :

Pressions en atmosphères	Accroissement de la température de fusion		Différences
	observé	calculé	
10 . . .	0,168 . . .	0,168 . . .	0,000
30 . . .	0,448 . . .	0,447 . . .	— 0,001
50 . . .	0,640 . . .	0,640 . . .	0,000
70 . . .	0,765 . . .	0,765 . . .	0,000
100 . . .	0,871 . . .	0,872 . . .	+ 0,001
140 . . .	0,921 . . .	0,921 . . .	0,000
150 . . .	0,927 . . .	0,927 . . .	0,000
180 . . .	0,929 . . .	0,929 . . .	0,000

L'accord est remarquable ; pour avoir l'erreur du résultat, formons le carré des différences on a :

$$\Sigma e^2 = 0,000002$$

et, par suite, l'erreur du moyen carré sera, en remarquant encore qu'il a fallu calculer 4 coefficients :

$$E = \pm \sqrt{\frac{0,000002}{8-4}} = \pm \sqrt{\frac{0,000002}{4}}$$

$$E = \pm 0,0007$$

L'erreur porte sur le 4^e chiffre décimal, elle est inférieure aux erreurs d'observation.

Donc, même conclusion que précédemment, la courbe est assimilable entre 0 et 180 atmosphères à un arc d'hyperbole.

Le calcul de la pression correspondant à la température maximum atteinte, effectué comme pour les corps précédents, donne :

$$t = 0^{\circ},929$$

$$p = 168 \text{ atmosphères}$$

Les conclusions expérimentales sont donc entièrement vérifiées, la température maximum de la fusion est bien $49^{\circ},102$ et la pression minimum donnant à t cette valeur est comprise entre 160 et 170 atmosphères.

Etude du bromure d'éthylène

Les trois corps précédemment étudiés appartenant tous à la série aromatique, j'ai, afin de généraliser les faits observés, fait l'étude du bromure d'éthylène. Ce corps qui cristallise au voisinage de la température ordinaire, peut s'obtenir parfaitement pur comme la benzine en beaux cristaux transparents et incolores. J'ai conduit les opérations d'une façon identique, dans ce cas comme dans les autres, et j'ai obtenu les résultats contenus dans le tableau suivant :

Pressions en atmosphères	Accroissement de la température de fusion	Température de fusion
0.	0,000.	+ $9^{\circ},528$
10.	0,244.	$9^{\circ},772$
20.	0,473.	$10^{\circ},001$
30.	0,681.	$10^{\circ},209$
40.	0,874.	$10^{\circ},402$

Pressions en atmosphères	Accroissement de la température de fusion	Température de fusion
50.	1,054.	10,582
60.	1,223.	10,752
70.	1,371.	10,899
80.	1,510.	11,038
90.	1,637.	11,165
100.	1,752.	11,280
110.	1,857.	11,385
120.	1,953.	11,481
130.	2,040.	11,568
140.	2,118.	11,646
150.	2,191.	11,719
160.	2,255.	11,783
170.	2,312.	11,840
180.	2,362.	11,890
190.	2,406.	11,934
200.	2,443.	11,971
210.	2,474.	12,002
220.	2,501.	12,029
230.	2,521.	12,049
240.	2,536.	12,064
250.	2,544.	12,072
260.	2,554.	12,082
270.	2,557.	12,085
280.	2,559.	12,087
290.	2,559.	12,087
300.	2,559.	12,087
350.	2,559.	12,087
400.	2,559.	12,087

Les conclusions restent les mêmes, la température de fusion croît d'abord assez rapidement, puis de moins en

moins vite, et finalement tend vers une certaine limite ; à partir de 280 atmosphères environ, cet accroissement devient inobservable, il semble encore que la température de fusion reste constante quelle que soit la pression exercée pourvu qu'elle soit supérieure à une certaine pression voisine de 280 atmosphères.

La courbe de la fig. 3 est construite à l'aide de ces résultats.

J'ai calculé l'équation de l'hyperbole, dont une portion se confondrait avec cette courbe expérimentale et qui passerait par les 5 points correspondant aux pressions 0, 50, 100, 150 et 250 atmosphères. Les coefficients trouvés sont :

$$\begin{aligned} a &= 0,00003209 \\ b &= 0,001497 \\ c &= - 0,023694 \\ d &= - 0,02528 \\ e &= + 1 \end{aligned}$$

d'où l'équation :

$$f(pt) = 0,00003209 + 0,002994 pt - 0,023694 t^2 - 0,02528 p + t = 0$$

En y faisant successivement $p = 10, 20 \dots$ atmosphères, j'ai calculé les nombres contenus dans le tableau suivant :

Pressions	Accroissement de la température de fusion		Différences
	Observé	Calculé	
10 . .	0,244 . . .	0,244 . . .	0,000
30 . .	0,681 . . .	0,681 . . .	0,000
80 . .	1,510 . . .	1,510 . . .	0,000
120 . .	1,953 . . .	1,952 . . .	- 0,001
160 . .	2,255 . . .	2,256 . . .	+ 0,001
200 . .	2,443 . . .	2,444 . . .	+ 0,001
220 . .	2,501 . . .	2,502 . . .	+ 0,001
280 . .	2,559 . . .	2,559 . . .	0,000

Je forme le carré des différences et j'obtiens pour l'erreur du résultat :

$$E = \pm \sqrt{\frac{\sum e^2}{8-4}} = \pm \sqrt{\frac{0,000004}{4}}$$

d'où $E = \pm 0,001$

L'erreur est de l'ordre des erreurs d'observation.

Je peux donc utiliser l'équation précédente pour le calcul de t en fonction de p jusqu'aux limites où la courbe peut être considérée comme confondue avec la courbe expérimentale.

Utilisant les formules déjà employées je calcule 1^o la température maximum et 2^o la pression minimum suffisante pour atteindre cette température.

J'obtiens ainsi $t = 2^{\circ}59$

$p = 276$ atmosphères.

Ce qui vérifie encore les conclusions tirées de l'examen du tableau des températures de fusion, la température maximum observée doit en effet être obtenue pour une pression voisine de 280 atmosphères.

Je ferai remarquer encore ici, que je me suis assuré comme dans les cas précédents que la température de fusion sous des pressions supérieures à 280 atmosphères restait bien constante, et que si la courbe expérimentale est assimilable à une portion d'hyperbole jusqu'au voisinage de cette limite, il n'en est plus de même au delà. L'hyperbole redescend en effet, ce qui se voit immédiatement aussi bien dans ce cas que dans les 3 autres puisque le coefficient angulaire de l'asymptote est négatif. Si donc

nous faisons dans ces équations calculées, p plus grand que la pression limite calculée et observée, nous trouverions que la température de fusion décroît et pourrait devenir, non seulement égale à la température de fusion sous la pression normale, mais aussi petite que nous le voudrions en faisant p de plus en plus grand, ce qui je le répète serait dans tous les cas en complet désaccord avec les faits observés.

Il est du reste impossible de conclure de ce fait qu'entre 2 limites il y a concordance satisfaisante entre 2 portions de courbe, qu'il doit en être de même toujours et dans des parties très éloignées des limites choisies.

J'ai, en cherchant une équation d'hyperbole, cherché :

1° Une formule permettant de calculer avec une précision suffisante les valeurs de la variation de température correspondantes à un accroissement de pression donné, mais compris entre les limites où j'ai reconnu expérimentalement que cette formule était applicable.

2° A montrer la continuité du phénomène observé.

Et de l'ensemble des faits je conclus d'une façon générale que la courbe expérimentale, après s'être en quelque sorte appuyée sur une hyperbole donnée, la quitte pour suivre sa tangente lorsque cette dernière devient parallèle à l'axe des pressions.

Sur la figure 3, j'ai simplement représenté la courbe et marqué seulement la direction que prendrait cette courbe au delà de la pression qui donnerait à t sa valeur maximum.

Etude de l'eau. — Détermination de l'équivalent mécanique de la chaleur

Les premières recherches, pour la vérification de l'équation de Clapeyron avaient été faites sur l'eau ; lord Kelvin avait trouvé des résultats remarquables et les recherches postérieures étaient moins concordantes que les siennes avec l'équation. Je devais donc, comme complément au travail précédent, reprendre ces études, en admettant cette fois les valeurs obtenues pour L et $(u' - u)$ par d'autres expérimentateurs. Ces recherches avaient d'ailleurs un grand intérêt, car l'eau pourra toujours être obtenue plus pure et plus identique à elle-même que les autres corps étudiés, malgré toutes les précautions que j'ai pu prendre avec eux.

J'ai opéré avec ce liquide purifié par cristallisation et distillation, purgé d'air par ébullition dans un vase de verre (où j'avais fait bouillir de l'eau pure pendant longtemps). La spirale, de fer comme dans les autres cas, était un peu plus longue et sa résistance voisine de 10 ohms. Grâce à la privation absolue d'air en solution, il n'y a eu au bout de mes expériences, aucune trace d'oxydation du tube d'acier et de la spirale, la résistance de cette dernière n'avait pas varié d'une quantité mesurable. Enfin l'eau étant bien pure, sa résistance était comparable à celle de la benzine et la méthode pouvait être appliquée sans aucun changement. Dans les conditions où j'opérais, la surfusion se produisait à un haut degré, il m'a fallu souvent maintenir longtemps une température de -15° pour obtenir la congélation.

Enfin, j'ai remplacé la glycérine du compresseur par de l'huile de ricin.

Je ne reviendrai pas sur le mode opératoire, il a été, au sens près, le même qu'avec les autres corps.

Opérant d'abord entre 0 et 50 atmosphères, j'ai pu constater qu'entre ces limites, l'abaissement du point de fusion était très sensiblement proportionnel à la pression, ainsi on trouve :

Entre 0 et 10 atmosphères $0^{\circ},0757$

Entre 40 et 50 » $0^{\circ},0748$

c'est-à-dire une différence de $0^{\circ}001$ environ.

Or, les précédentes recherches me donnent le droit de déduire de l'équation de Clapeyron la valeur de J, comme l'a fait M. Pérot dans le cas de la vaporisation :

J'ai immédiatement

$$J = T \frac{u' - u}{L} \frac{dp}{dT}$$

Or, d'après la remarque précédente, ayant trouvé $\Delta t = 0^{\circ},0757$ entre 0 et 10 atmosphères, je peux prendre

$$dT = 0^{\circ}00757$$

pour l'abaissement du point de fusion correspondant à une augmentation dp de la pression égale à une atmosphère, au voisinage de la pression atmosphérique, étant donné que L et $(u' - u)$ ne sont connus que dans ces conditions.

Je fais donc dans l'équation précédente :

$$T = 273^{\circ}$$

(l'eau employée étant pure et privée d'air).

$$(u' - u) = 0,0000907 \quad (1)$$

$$L = 79^{\circ},63 \quad (2)$$

$$\text{il vient : } J = \frac{273 \times 0,0000907 \times 10333}{79,63 \times 0,00757} = 424,4$$

(1) Bunsen. — Pogg. Ann., Baud CXL.

(2) Moyenne entre les nombres donnés par MM. Bunsen et Desains.

nombre ne différant que de 0,45 % de celui de M. Miculescu. (1)

Il est à remarquer qu'en adoptant pour L la valeur donnée par MM. de la Provostaye et Desains, 79°,25, on trouverait, en effectuant le précédent calcul :

$$J = 426,5$$

nombre qui diffère bien peu de celui obtenu par M. Miculescu.

Il est donc possible de déterminer en appliquant l'équation de Clapeyron à la fusion, une valeur très approchée du nombre J.

J'ai étudié, comme pour les corps précédents, la variation de la température de fusion de l'eau comprimée jusqu'à 500 atmosphères, mon manomètre gradué jusqu'à cette pression seulement ne me permettant pas d'aller au-delà. Du reste, il eût fallu modifier mon appareil pour obtenir des pressions plus grandes, ou plutôt pour les tenir le temps voulu pour faire des observations précises.

Les nombres contenus dans le tableau suivant, moyennes de plusieurs séries d'expériences, donnent les températures de fusion de 50 en 50 atmosphères, ce tableau montre que dans ce cas $\frac{dT}{dp}$ décroît beaucoup moins vite que dans les autres cas étudiés.

Pressions	Abaissement de la température de fusion	Température de fusion
0.	0°,0000.	+ 0°,0076
50.	0°,3788.	— 0°,3712
100.	0°,727	— 0°,7194
150.	1°,049	— 1°,0414
200.	1°,352	— 1°,3444

(1) M. Miculescu. — Thèse pour le doctorat, 1892.

Pressions	Abaissement de la température de fusion	Température de fusion
250.	1°,636	— 1°,6284
300.	1°,902	— 1°,8944
350.	2°,147	— 2°,1394
400.	2°,375	— 2°,3674
450.	2°,587	— 2°,5794
500.	2°,784	— 2°,7764

C'est au moyen de ces nombres que j'ai construit la courbe de la fig. 3. (Les nombres placés sur cette courbe représentent les abaissements de la température de fusion et non les températures de fusion sous la pression correspondante à cause du cas particulier). Cette courbe est à peine incurvée, mais sa faible concavité est encore tournée vers l'axe des pressions; on peut donc supposer que pour des pressions suffisamment élevées, on atteindrait une température de fusion minimum, sans qu'on puisse rien affirmer à ce sujet.

Je n'ai pu calculer l'équation d'un arc d'hyperbole qui entre 0 et 500 atmosphères se rapprocherait assez de cette courbe pour être confondu avec lui, l'incurvation étant trop petite. Je pourrais, mais cela ne présenterait qu'un intérêt médiocre, chercher une formule parabolique à 2 ou 3 termes, qui permettrait de calculer les températures de fusion avec une approximation suffisante entre 0 et 500, mais comme elle ne pourrait donner aucune indication sur ce qui se produit au-delà, elle serait inutile. L'équation calculée ne permet de trouver les valeurs de la variation de la température qu'avec l'approximation du centième de degré, ce qui est insuffisant et trop supérieur aux erreurs d'observations.

CONCLUSIONS

I. — Dans la première partie de ce travail, j'ai donné les valeurs d'un certain nombre de constantes physiques pour 4 corps que j'avais amenés à un grand état de pureté ; ces constantes m'étant nécessaires pour la résolution de l'équation de Clapeyron. J'ai donné un procédé de détermination du poids spécifique des corps solides au voisinage de la température de fusion, quand on veut éviter toute action d'un corps étranger et la présence de l'air interposé entre les lamelles des cristaux.

Ce procédé m'a permis de trouver avec beaucoup de précision la variation de volume éprouvée par ces corps au moment de leur changement d'état.

Ces constantes déterminées à la pression atmosphérique normale m'ont permis le calcul de la variation du point de fusion qui accompagne une augmentation de la pression supportée par le corps, au voisinage de cette pression normale.

Les conclusions tirées de l'équation de Clapeyron ont été complètement vérifiées pour les quatre corps étudiés malgré leur dissemblance, et je peux déduire de ces vérifications que l'équation de Clapeyron peut être considérée comme rigoureuse et générale dans le cas de la fusion.

II. — Dans la deuxième partie, j'ai montré, comme on pouvait s'y attendre, que la variation finie que subit le point de fusion pour un accroissement considérable de la pression supportée n'est pas proportionnelle à cet accroissement.

J'ai montré que si l'on fait croître pour les 4 corps étudiés la pression d'une manière continue, au départ de la pression atmosphérique, la température de fusion s'élève d'abord rapidement, puis croît moins vite et finalement tend vers une certaine limite ; que si l'on représente la variation de la température de fusion par une courbe, en portant en abscisses les pressions et en ordonnées les températures, cette courbe tourne toujours sa concavité vers l'axe des pressions.

J'ai montré que le coefficient angulaire de la tangente à cette courbe décroît constamment et tend vers 0, la courbe obtenue expérimentalement peut sans erreur notable être regardée comme un arc d'hyperbole jusqu'au point où la tangente devient parallèle à l'axe des p , à partir de ce point la courbe se continue suivant cette tangente elle-même.

En un mot sous l'influence des pressions croissantes, la température de fusion augmente, tend vers une limite qu'elle atteint pour une certaine valeur de la pression, puis demeure invariable.

Ces conclusions n'infirment nullement l'équation de Clapeyron, si l'on remarque que le quotient différentiel $\frac{dT}{dp}$ varie avec le quotient $\frac{u' - u}{L}$. Or, les liquides étant notablement plus compressibles que les solides, il est à prévoir que $(u' - u)$ décroît quand la pression augmente et tend vers zéro, de même L doit augmenter notablement avec les pressions croissantes, par suite le quotient doit pour ces deux raisons aller en diminuant. Il en résulte que $\frac{dT}{dp}$ doit aller en décroissant et tendre vers zéro, comme l'expérience l'a démontré.

Je me propose, pour faire suite à ce travail d'étudier la variation de ce quotient $\frac{u' - u}{L}$.

III. — Enfin, dans la troisième partie, j'ai montré qu'il était possible d'employer l'équation de Clapeyron, pour calculer dans le cas de la fusion de la glace l'équivalent mécanique de la chaleur, et d'obtenir une valeur très voisine de celles obtenues par des méthodes directes malgré la petitesse de dT .

Ce travail a été effectué aux laboratoires de l'Université de Caen ; j'adresse ici mes plus sincères remerciements aux professeurs qui ont bien voulu faciliter ma tâche ; je prie également MM. Bouty, Lippmann, Pellat d'agréer l'expression de toute ma reconnaissance pour le bienveillant accueil qu'ils ont bien voulu me faire et pour les encouragements qu'ils m'ont donné, facilitant ainsi beaucoup un travail qui a été long et pénible.

Vu et approuve :

Paris, le 2 juin 1898

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Etude des pigments normaux et anormaux de l'urine.

Vu et approuvé :

Paris, le 2 juin 1898

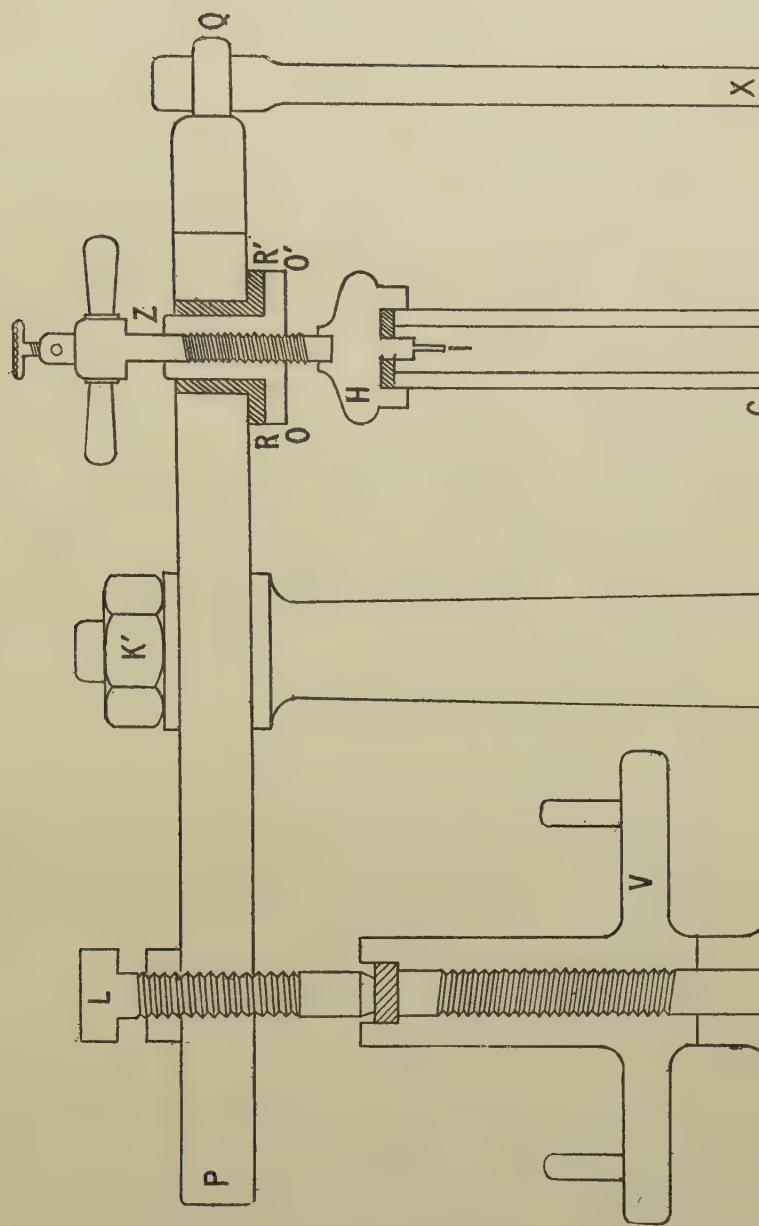
LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

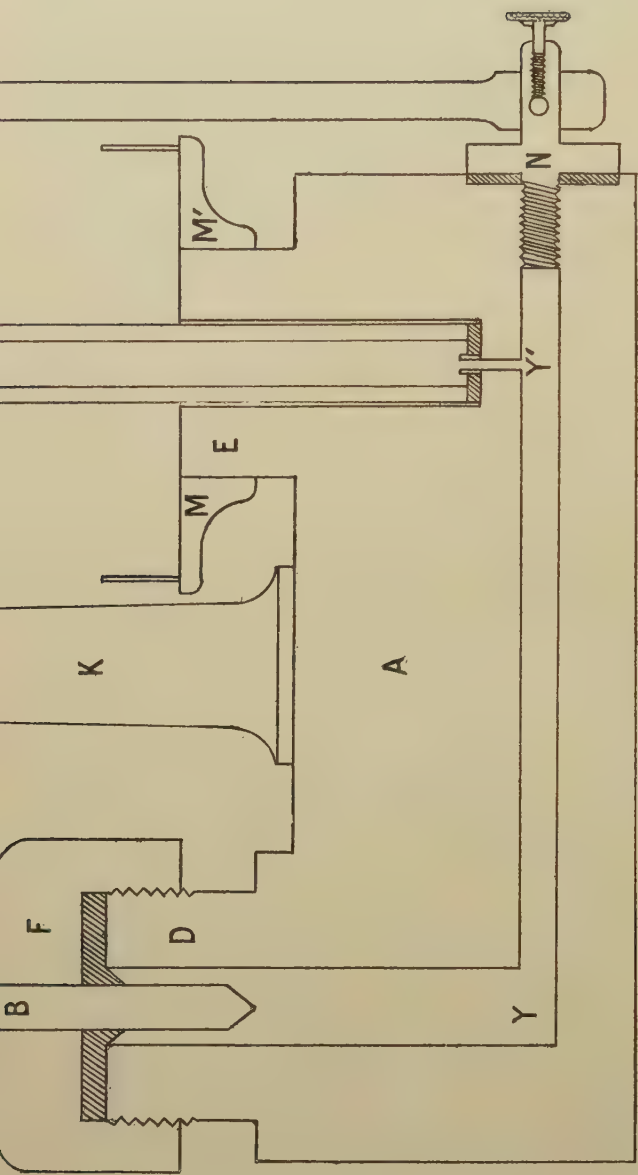
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

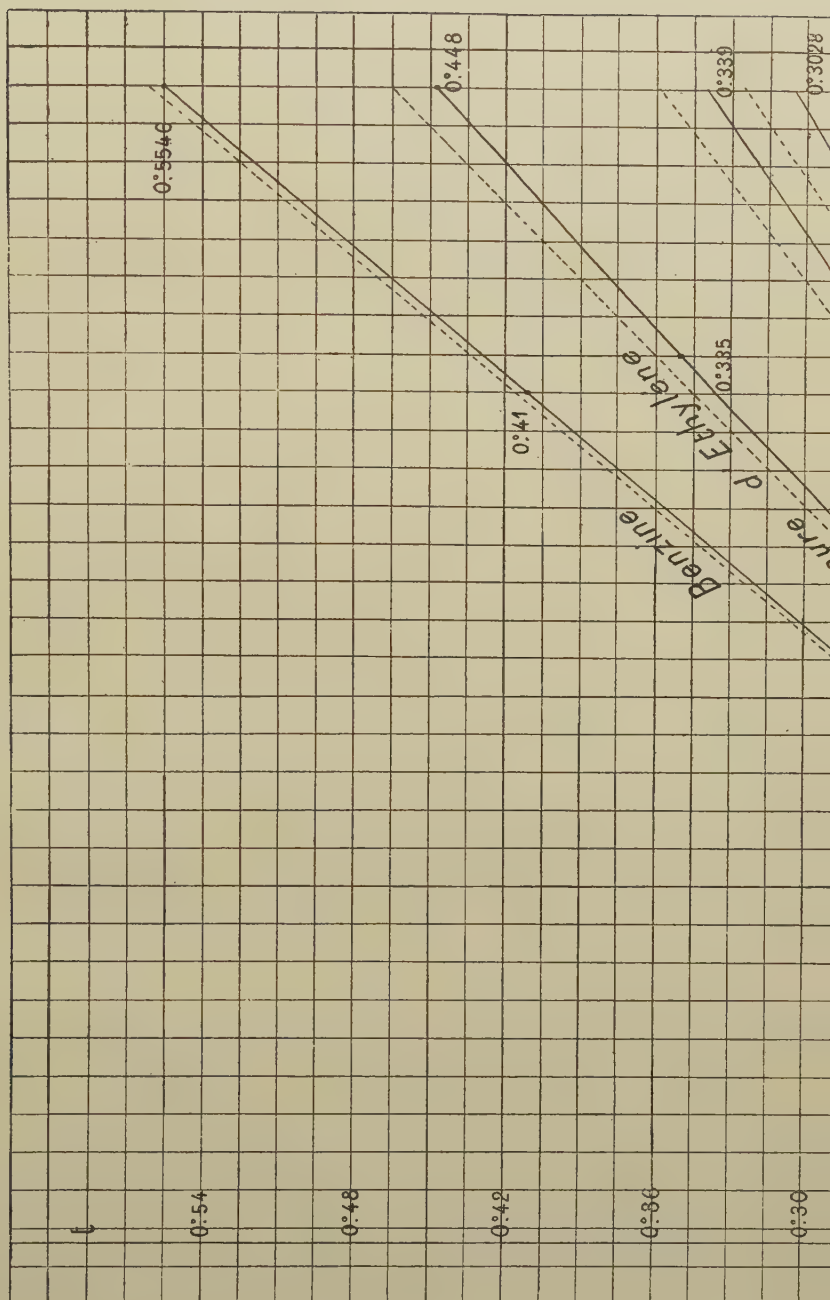
GRÉARD.

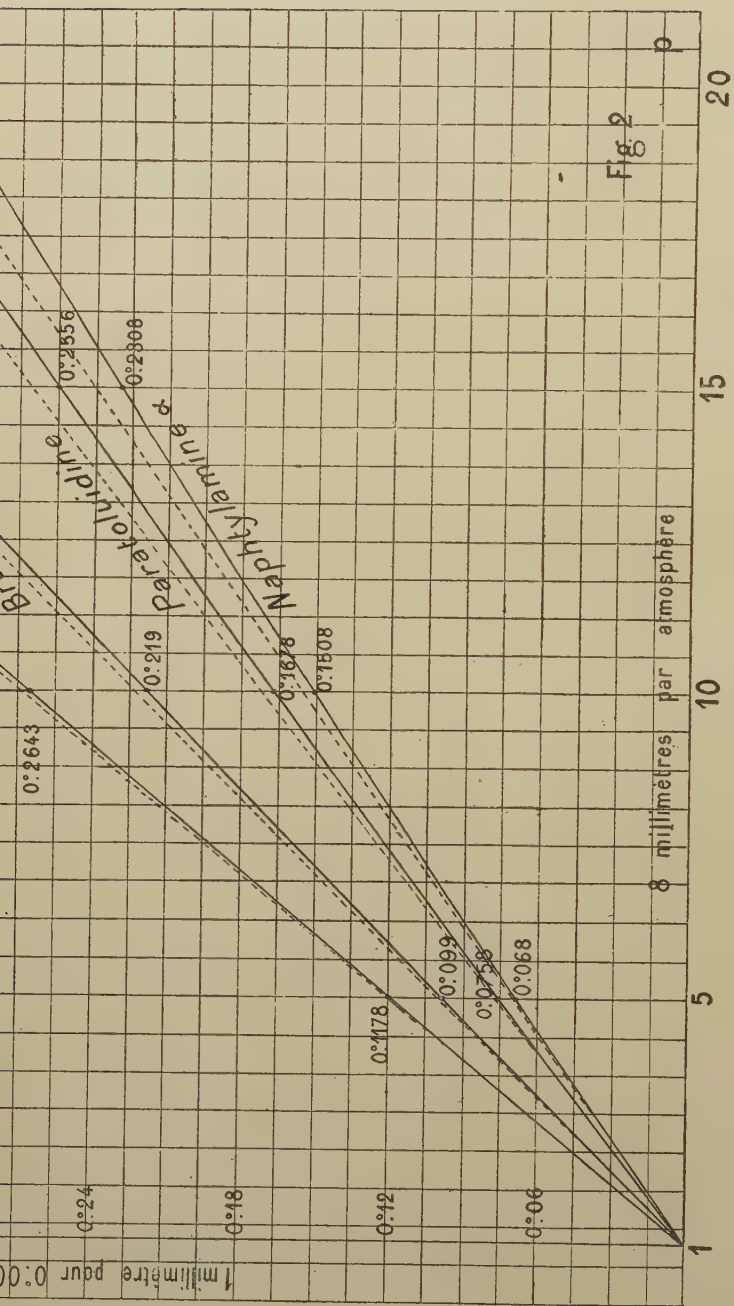


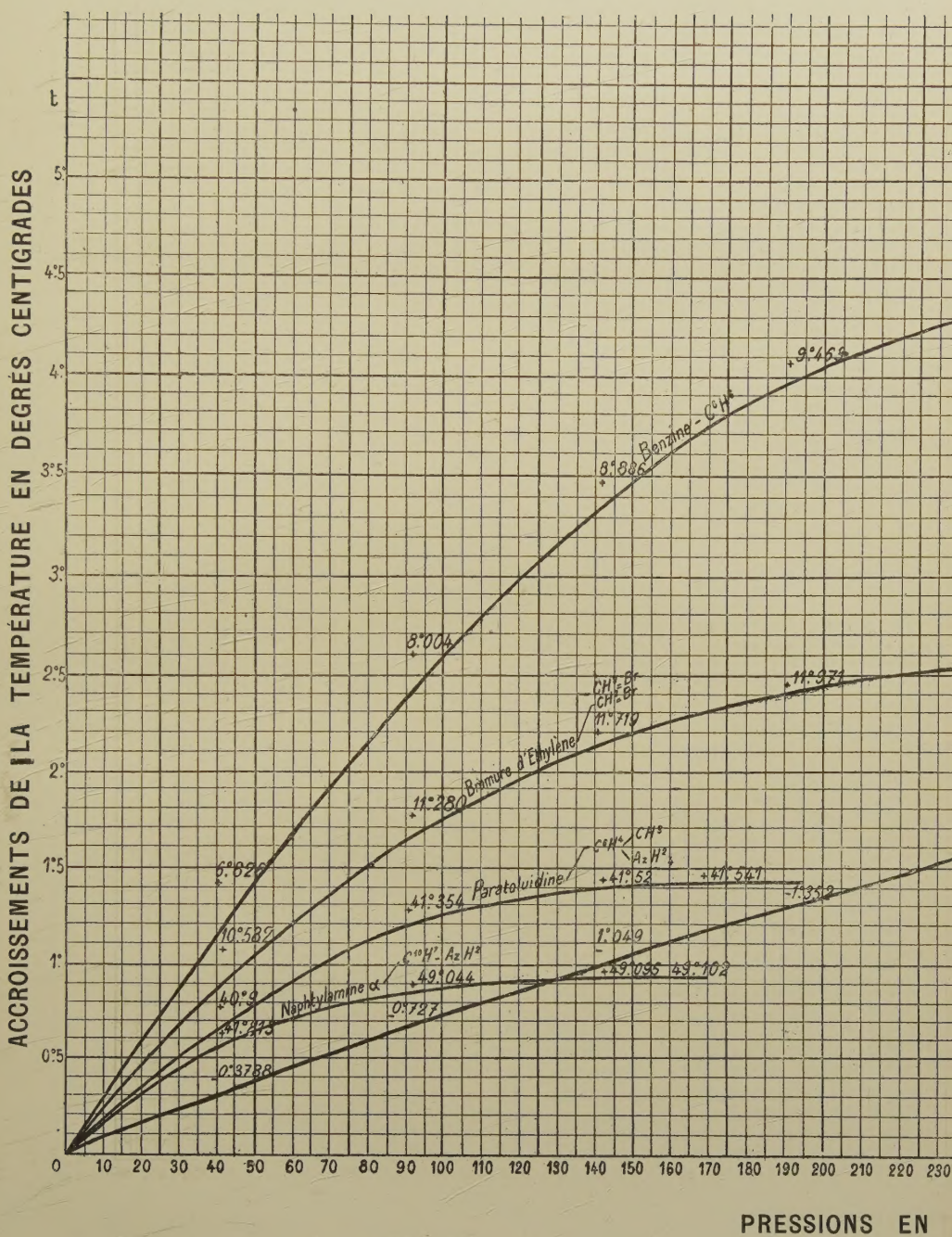


APPAREIL COMPRESSEUR

FIG. 1







PRESSIONS EN

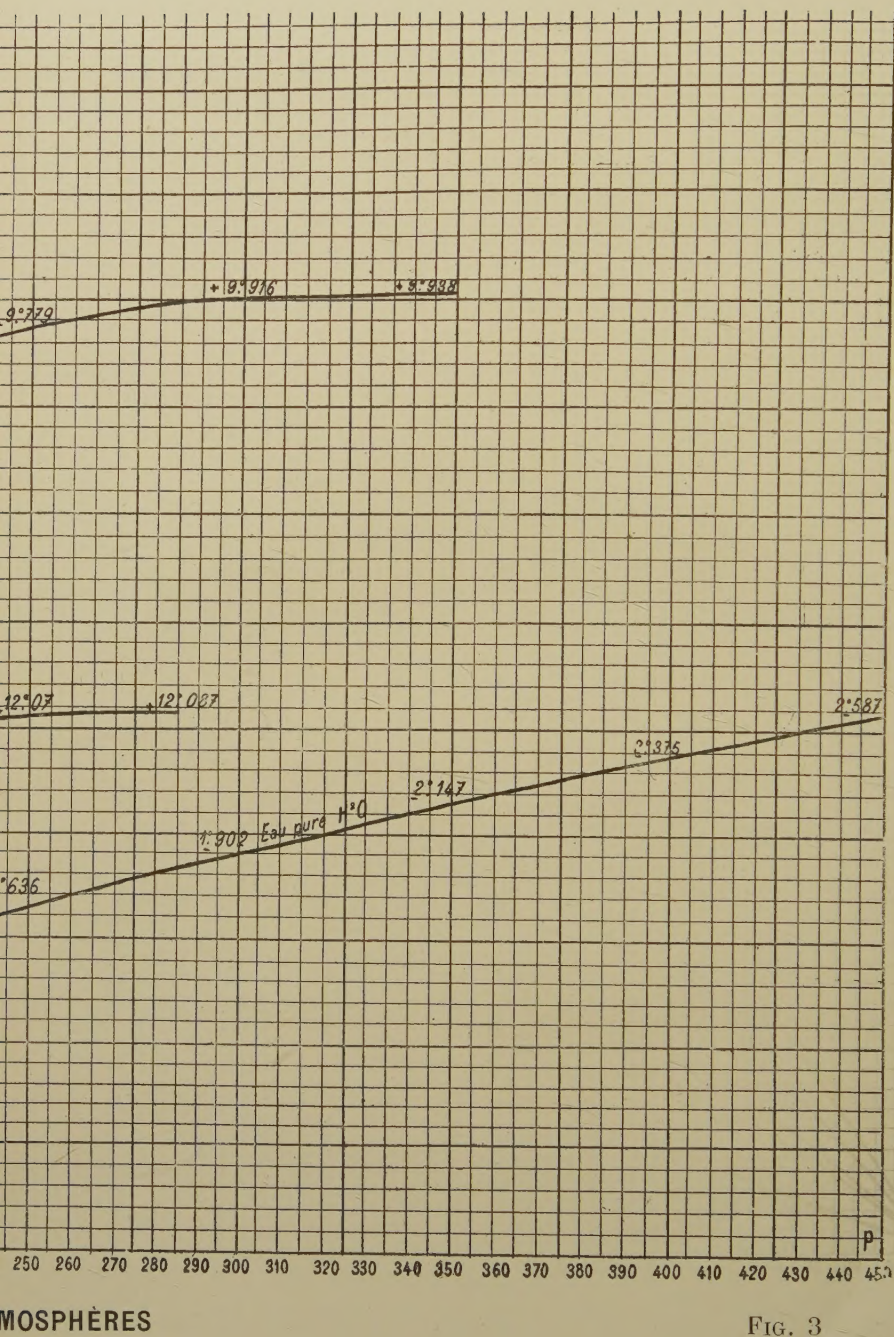


FIG. 3

